

Über Aziridinylnchinone und ihre Polymeren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hans-Jürgen Kretzschmar
aus Berlin

1971

Über Aziridinylochinone und ihre Polymeren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hans-Jürgen Kretzschmar

aus Berlin



1. Gutachter: Professor Dr. G. Manecke
2. Gutachter: Professor Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 4. November 1971

Diese Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin in Berlin-Dahlem unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, der diese Arbeit anregte, mir ihre Durchführung ermöglichte und sie stets förderte.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Theoretischer Teil	5
1. Addition von Aziridin an C=C-Bindungen unter Bildung N-substituierter Aziridinderivate	5
1.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen	7
1.1.1. Darstellung der Vinylchinone	7
1.1.2. Darstellung von Hexatrien-(1.3.5)	9
1.1.3. Darstellung von Vinyldiazomethan	10
1.2. Umsetzung von Aziridin mit Mono- und Divinyl-anthrachinonen	11
1.3. Umsetzung von Aziridin mit Mono- und Divinyl-pyrazolochinonderivaten	12
1.4. Eigenschaften und Struktur der Aziridinochinone	14
1.5. Ringöffnung an Aziridinochinonen	18
1.6. Umsetzung von Aziridin mit Vinylnaphthochinonderivaten	20
1.7. Umsetzung von Vinylpyrazolobenzochinonderivaten mit Aziridin	26
1.8. Umsetzung von 2-Methyl-3-vinylnaphthochinon mit Aziridin	28
1.8.1. Strukturaufklärung der Bisaziridinverbindung	24
1.9. Vergleichende Diskussion der Aziridinaddition und der Stabilität der Aziridinochinone	31
2. Polymerisationsverhalten der Aziridinochinone	33
2.2. Orientierende Polymerisationsversuche	35
2.3. Homopolymerisation der Aziridinochinone	36
2.4. Vernetzende Copolymerisation	38
3. Untersuchung der dargestellten Redoxharze	42

	Seite
3.1. Quantitative IR-Analyse der Redoxharze	42
3.2. Quellungseigenschaften der Harze	47
3.3. Redoxkapazität und chemische Stabilität	49
3.4. Potentiometrische Titration	52
3.5. Diskussion der Ergebnisse	59
C. Experimenteller Teil	61
D. Zusammenfassung	90
E. Verzeichnis der Literaturstellen	96

A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Redoxmonomeren und die Untersuchung der aus ihnen aufgebauten Redoxharze.

Unter Redoxharzen (1) versteht man unlösliche, begrenzt quellbare makromolekulare Verbindungen, die kovalent gebundene reversible Redoxsysteme enthalten. Sie haben die Fähigkeit oxydativ oder reduktiv mit dem sie umgebenden Medium Elektronen und teilweise auch Protonen auszutauschen. Ihr großer Vorteil gegenüber den sonst zur Anwendung kommenden gelösten Oxydations- bzw. Reduktionsmitteln besteht darin, daß sie nach der Reaktion abfiltriert werden können und damit nicht zu einer Verunreinigung der Reaktionslösung führen.

Die erste gezielte Synthese eines Redoxpolymeren erfolgte 1944 durch R. Griebach, H. Lauth und E. Meier (2) durch Polykondensation mehrwertiger Phenole mit Formaldehyd.

Die systematische Erforschung dieser interessanten Körperklasse begann 1949 mit den Arbeiten Cassidy's (3) über Polymerisationsharze ausgehend vom Vinylhydrochinon und etwas später mit den Arbeiten von G. Manecke (4) über Chinon-Hydrochinon-Polykondensationsharze.

Der Aufbau der Redoxharze kann je nach Synthese auf zweierlei Weise erfolgen; entweder ist die Redoxkomponente Glied (Typ I) oder Substituent (Typ II) der Polymerenkette. Entsprechend dieser Klassifizierung der Redoxpolymeren lassen sich für die Harze bestehend aus dem Chinon-Hydrochinon-System als Redoxkomponente folgende Synthesewege angeben, deren Übersicht zwar nicht vollständig aber typisch ist.

Harztyp I

- 1.) Polykondensation (2,4-8)
- 2.) Polyaddition (9,10)

Harztyp II

- 3.) Polymerisation von Redoxmonomeren (3,10-19)

- 4.) Anlagerung eines Redoxsystems an reaktionsfähige Polymere (20-26)
- 5.) Synthese des Redoxsystems am Harz (27,28)

Für die Anwendung von Redoxharzen im wäßrigen Medium müssen die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

- 1.) Thermodynamische Voraussetzungen, d.h. genügend großer Unterschied im Redoxpotential des Redoxharzes und des gelösten Redoxsystems
- 2.) Reversibilität des Redoxsystems
- 3.) Völlige Unlöslichkeit des Redoxharzes
- 4.) Ausreichende mechanische Stabilität
- 5.) Ausreichende chemische Beständigkeit
- 6.) Hohe Redoxkapazität
- 7.) Ausreichende Quellbarkeit zur Erreichung einer genügenden Reaktionsgeschwindigkeit
- 8.) Einheitlichkeit des Redoxsystems in der Polymerenkette

Diese an die Redoxharze gestellten Forderungen konnten stets nur teilweise erfüllt werden. So zeigten Untersuchungen von Cassidy et al. (3) am Poly-(vinylhydrochinon)harz, daß bereits im mittleren pH-Bereich mittelstarke Oxidationsmittel die Redoxkapazität infolge irreversibler Oxidation herabsetzen. Durch Substitution der Wasserstoffatome am Benzolkern durch Methylgruppen (13,18) gelang es chemisch beständigere Redoxharze zu synthetisieren. Infolge des hydrophoben Charakters der Copolymerisate war es nötig durch Einführung hydrophiler Gruppen eine ausreichende Quellbarkeit zu erreichen. Da aber eine Sulfonierung (29) mit konz. Schwefelsäure bevorzugt am Hydrochinon-System eintrat und polymeranaloge Reaktionen niemals vollständig verlaufen, entstanden uneinheitliche Redoxsysteme. Zu einer weiteren Stabilisierung des Chinonkerns führte die Einbeziehung der Doppelbindungen in aromatische Ringe unter gleichzeitiger Erniedrigung des Redoxpotentials. So haben Soloway und Schwartz (30) 5.8-Dihydroxy-naphthochinon-[1.4] und G. Manecke und Ch. Bahr 5-Hydroxy-naphthochinon-[1.4] (5) sowie hydro-

xylierte Anthrachinone mit Phenol und Formaldehyd kondensiert. Die Polykondensationsharze zeigten jedoch nur niedrige Redoxkapazitätswerte und infolge der geringen Quellbarkeit nur eine mäßige Reaktionsgeschwindigkeit. Eine andere Möglichkeit zur Synthese von Redoxharzen auf der Basis von Naphthochinon- bzw. Anthrachinon-Systemen bestand in der Polymerisation der entsprechenden Redoxmonomeren (31,32). Allerdings zeigte es sich, daß die Hydrochinonderivate des 2,3-Dimethyl-5-vinylnaphthochinons radikalisch nicht polymerisierbar waren. Erst durch Überführen des Chinons in das Epoxyd ließen sich leicht polymerisierbare Verbindungen herstellen. Die anschließende Modifizierung der Copolymerisate durch Sulfonierung führte zu gut quellbaren und chemisch beständigen Harzen, die eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zeigten. Trotz ihrer guten chemischen Stabilität werden sie durch Oxydationsmittel, insbesondere Wasserstoffperoxyd, langsam abgebaut. Angriffspunkt der Oxydation sind die tertiären C-Atome der Polymerenkette. Durch Substitution der Wasserstoffatome mit Methylgruppen (15,33) konnte die chemische Beständigkeit etwas erhöht werden. Eine mit den Anthrachinon-Harzen vergleichbare mechanische wie chemische Stabilität weisen die Pyrazolochinon-Harze (16) auf, die infolge ihrer aziden N-H-Funktion des Pyrazolringes sich unter schonenden Bedingungen mittels Sulfonen (34) sulfalkylieren und damit quellbar machen lassen.

Ein großer Nachteil bei der Synthese von Redoxharzen durch Polymerisation ist die teilweise schlechte radikalische Polymerisierbarkeit der Vinylmonomeren. B. H. Dolgoplosk und D. Ch. Korotkina (35) stellten fest, daß geringe Zusätze von Benzochinon und Naphthochinon die radikalische Polymerisation von Styrol stark verzögern. Daraus läßt sich ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Inhibitorwirkung der Chinone und ihrem Redoxpotential ableiten, so daß nur Vinylchinone mit niedrigem Redoxpotential polymerisierbar sind. Im anderen Fall müssen die OH-Gruppen im Vinylhydrochinon durch Schutzgruppen (36,37) blockiert werden.

Aufgabe dieser Arbeit bestand nun darin durch Addition von

Aziridin an die Vinylgruppe die kationisch leicht polymerisierbare Aziridinogruppe in das Chinonsystem einzuführen. Andererseits sollten die aus ihnen aufgebauten polymeren Redoxsysteme infolge ihrer tertiären Aminogruppe bereits über eine ausreichende Quellbarkeit im wäßrig-sauren Medium verfügen, so daß auf eine weitere Modifizierung der Redoxharze durch Einführung hydrophiler Gruppen verzichtet werden könnte. Dies wiederum würde bedeuten, daß die Forderung nach einheitlich aufgebauten Redoxharzen hinsichtlich des Redoxsystems gewahrt blieb. Die gemessenen Redoxkapazitäten in mehrmals hintereinander laufenden Redoxcyclen sollten Aufschluß geben über die chemische Beständigkeit der Redoxpolymeren. Infolge der in der Polymerenkette vorliegenden C-N-Bindung, deren Bindungsenergie (38) um ca 10 kcal/Mol geringer ist als die C-C-Bindung sollte vergleichsweise mit den Anthrachinon- und Pyrazolochinon-Harzen mit einer geringeren chemischen Beständigkeit zu rechnen sein. Die Untersuchungen sollten zeigen, welche Aziridinochinone zur Darstellung der entsprechenden Redoxharze geeignet waren, den Anforderungen für eine praktische Anwendung gerecht zu werden.

B. THEORETISCHER TEIL

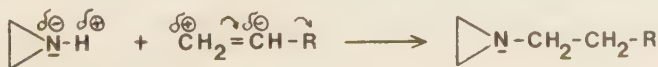
1. Addition von Aziridin an C=C-Bindungen unter Bildung N-substituierter Aziridinderivate

Die Addition (39-41) von Aziridin an Kohlenstoffdoppelbindungen ist vergleichbar mit der sekundärer Amine bzw. homologer cyclischer Imine. Im allgemeinen ist aber die Reaktionsfähigkeit (41) des Dreiringsystems infolge der höheren Acidität des Aminoprotons etwas größer. Eine vergleichende Betrachtung der Elektronenstruktur (42) cyclischer Imine verschiedener Ringgröße zeigt, daß mit Zunahme der Ringspannung eine Aenderung der Hybridisierung der Ringatome eintritt, die zu einer Erhöhung des p-Charakters der endo-Orbitale und Erhöhung des s-Charakters der äußeren Bindungen führt. Gleichzeitig nimmt die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem Ringsystem zu. Dieser Effekt führt zu einer Herabsetzung der Elektronendichte am Aziridin-Stickstoffatom und damit zu einer Zunahme der Acidität des Aminoprotons.

Die ausgeprägte Tendenz zur Ringöffnung, sowie die leichte Polymerisationsfähigkeit (43) der Aziridine durch Säuren bzw. säureabspaltende Verbindungen und Alkylierungsmittel erfordern für die Addition besondere Reaktionsbedingungen vergleichsweise mit den höheren cyclischen Iminen. Der Reaktionsverlauf der Addition wird weitgehend bestimmt von der Aktivierung der Doppelbindung entsprechend den elektronischen Effekten der Substituenten. Danach läßt sich die folgende Klassifizierung der Reaktivitäten (41) ableiten.

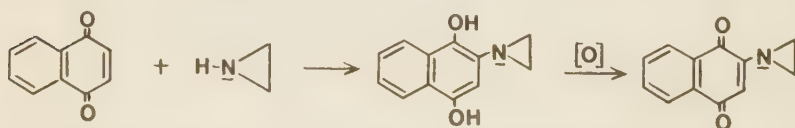
Gruppe I > Gruppe II » Gruppe III

Die Verbindungen der Gruppe I (Substituenten mit -M- und -I-Effekt) zeichnen sich durch große Reaktionsfreudigkeit aus und reagieren mit Aziridin ohne Katalysator sehr leicht in exothermer Reaktion in β -Stellung unter Bildung äquimolekularer Addukte. Dazu gehören α, β -ungesättigte Carbonsäurederivate und Vinylketone. Die Reaktion verläuft nach folgendem Reaktionsschema :



Zur Gruppe II gehören Verbindungen, deren Reaktionsfähigkeit bestimmt wird von der Differenz der M- und I-Effekte der Substituenten. Die Addition läuft wesentlich langsamer ab, in geringerer Ausbeute, und in Gegenwart katalytischer Mengen NaOEt. Als Beispiele hierfür sollen Vinyläther und Vinylacetate gelten. Ebenfalls wurde die Möglichkeit der Addition in α -Stellung diskutiert. Zur Gruppe III gehören alkylsubstituierte Vinylverbindungen und Diensysteme (+M- und +I-Effekt), die nur geringe bzw. keine Reaktionsfähigkeit zeigen und nur in Gegenwart katalytischer Mengen Natrium ablaufen. Für die Additionsreaktion von Styrol mit Aziridin wurde ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen (44).

Für die Addition von Aziridin an Vinylchinone gelten besondere Gesetzmäßigkeiten. So wird das Redoxpotential des Chinonsystems von gewissem Einfluß auf die Addition und die Stabilität der gebildeten Aziridinochinone sein. Andererseits besteht bei unvollständig substituierten Chinonen die Möglichkeit einer 1.4-Addition mit Aziridin, wobei intermediär Aziridino-hydrochinone entstehen, die infolge ihrer aziden phenolischen OH-Gruppen eine kationische Polymerisation auslösen können.



Aziridinochinone (45,46), deren Aziridinogruppe direkt am Chinonkern substituiert ist, zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Stabilität aus. Infolge der mesomeren Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Aziridin-Stickstoff mit dem Chinonsystem tritt eine Stabilisierung der C-N-Bindung und Herabsetzung der Elektronendichte am Stickstoff ein, die zu einer Verminderung der Polymerisationsneigung durch elektrophile Katalysatoren führt. Diese Verhältnisse lassen sich

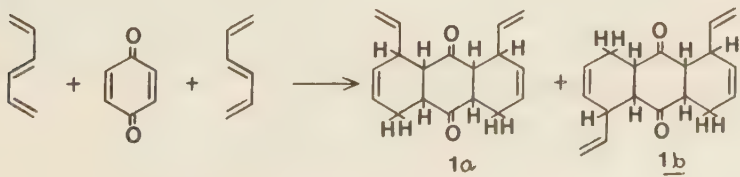
nicht übertragen auf Aziridinochinone, deren Aziridinogruppe über eine Äthylenbrücke vom Chinonkern entfernt ist. Es ist zu erwarten, daß ihre chemische Beständigkeit gegenüber Oxydationsmitteln geringer und ihre Polymerisationsneigung auf Grund höherer Basizität des Aziridin-Stickstoffs größer ist. Aufschluß darüber sollten die Additionsreaktionen von Vinylchinonen unterschiedlichen Redoxpotentials mit Aziridin, ihre Polymerisationsneigung durch kationische Katalysatoren und die Beständigkeit der resultierenden Redoxharze geben. In diesem Zusammenhang sei noch auf die Möglichkeit einer cyto-statischen Wirkung der N-substituierten Aziridinverbindungen hingewiesen, die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht untersucht wurde.

1.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

1.1.1. Darstellung der Vinylchinone

Die Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Mono- und Divinylchinone erfolgte durch 1.3-dipolare Addition von Vinyl-diazomethan (47), bzw. 1.4-Cycloaddition von Hexatrien-(1.3.5) (48) an Chinone (49), Dehydrobromierung von 2-Methyl-3-(α -brom-äthyl)-naphthochinon (32) und Pyrolyse von 2-(α -Acetoxy-äthyl)-anthrachinon (32)

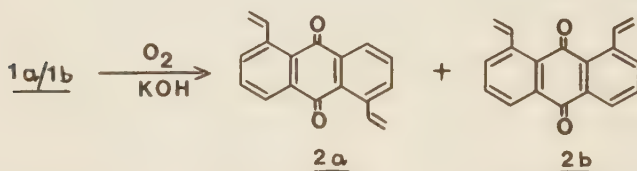
Das bislang in der Literatur noch nicht beschriebene 1.5- bzw. 1.8-Divinylanthrachinon wurde durch zweifache Dienaddition von Hexatrien-(1.3.5) an Bezochinon-(1.4) dargestellt. Es wurde hier analog dem für die Cycloaddition von Butadien bzw. 2.3-Dimethylbutadien an Chinone (50) angegebenen Verfahren gearbeitet. Während die Monoaddition unter sehr milden Bedingungen abläuft, erfordert die Addition eines zweiten Moleküls Dien an das Monoaddukt erheblich höhere Reaktionsbedingungen.



Die Reaktion wurde in der Weise durchgeführt, daß 0.1 Mol Benzochinon-(1.4) und 0.25 Mol Hexatrien-(1.3.5) in Gegenwart einer katalytischen Menge Butylbrenzchatechin zur Inhibierung einer möglichen radikalischen Polymerisation in wenig Benzol suspendiert und im Bombenrohr unter Stickstoff bei 100°C 24 Stdn. umgesetzt wurden. Die anfangs braune Suspension ging in eine hellgelbe Lösung über. Nach Eindampfen des Lösungsmittels blieb ein bernsteinfarbendes Oel zurück, das nach einigen Tagen auskristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Hexan erhielt man farblose lange Nadeln vom Schmp. 144°C (Ausbeute 80%)

Nach der Synthese war zu erwarten, daß es sich bei dem Bisaddukt um ein Gemisch der cis- und trans-Form handelt, was auch dünnschichtchromatographisch bestätigt wurde.

Die Oxydation des Bisadduktes 1a, 1b zum Anthrachinonsystem erfolgte in stark alkalischer Lösung in Gegenwart von Luft-sauerstoff.

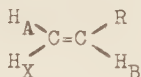


Aus der dunkelrot gefärbten Lösung des Kaliumsalzes von 1a, 1b schieden sich nach einiger Zeit gelbe Kristalle ab, die nach Umkristallisieren aus Benzol/Hexan einen Schmp. von 127°C hatten. Die Ausbeuten lagen allerdings nur bei 10% d.Th.. Mit verschiedenen Benzol/Hexan Gemischen als Laufmittel konnte dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden, daß zwei Isomere entstanden waren, die sich allerdings nur geringfügig in den R_f-Werten unterschieden. Säulenchromatographisch ist bisher eine Trennung der beiden Isomeren noch nicht gelungen.

Die Struktur der Divinylanthrachinone 2a, 2b wurde durch Analyse, IR- und NMR-Spektren gesichert.

IR : ν_{CO} 1666/cm , ν_{CH} (Valenzschw.) 3075/cm

Das NMR-Spektrum zeigt für die Signale der beiden Vinylgruppen im cis- und trans-Isomeren identische τ -Werte, was aus Symmetriebetrachtungen des Moleküls auch zu erklären ist. Für die Auswertung des Spektrums ließ sich ein ABX-System zugrundelegen.



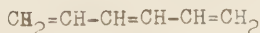
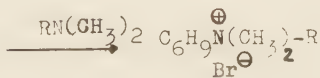
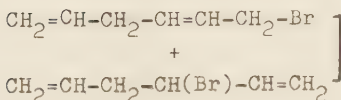
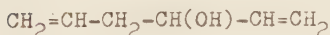
R : Anthrachinonsystem

Die τ -Werte (ppm) und Kopplungskonstanten I (Hz) wurden wie folgt gefunden:

	H _A	H _X	H _B	J _{AB}	J _{BX}	J _{AX}
2a/2b	4.16	4.49	2.16	17.5	11.3	1.5

1.1.2. Darstellung von Hexatrien-(1.3.5)

Hexatrien-(1.3.5) wurde nach einer Methode von J.C.H. Hwa et al. (48) dargestellt. Ausgehend vom 1.5-Hexadien-3-ol wurde durch Bromierung mit PBr₃ zunächst ein Gemisch aus 1-Brom-2.5-hexadien und 3-Brom-1.5-hexadien dargestellt, das durch Umsetzen mit Benzyldimethylamin in das quarternäre Ammoniumsalz überführt und in einer anschließenden Hoffmannschen Eliminierungsreaktion mit NaOH bei 100° C zu Hexatrien-(1.3.5) zerlegt wurde.

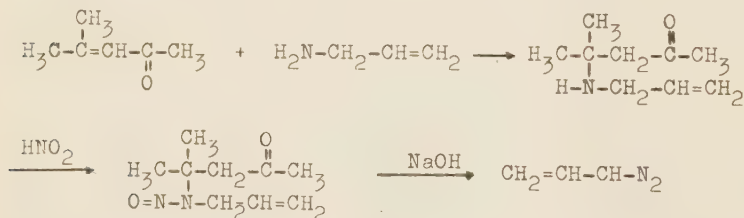


Das auf diesem Weg hergestellte Hexatrien-(1.3.5) liegt zum größten Teil als trans-Isomeres vor.

Für eine längere Aufbewahrung bietet sich besonders das quaternäre Ammoniumsalz als potentielltes Hexatrien an, da es im Kühlschrank unbegrenzt haltbar ist. Bei einem sofortigen Gebrauch für die Cycloaddition an Chinone wird das Ammoniumsalz nicht erst isoliert, sondern die Lösung sofort mit wäßriger NaOH zersetzt.

1.1.3. Darstellung von Vinyl Diazomethan

Die Darstellung von Vinyl Diazomethan erfolgte nach einer von D.W. Adamson und J. Kenner (47) leicht abgewandelten Methode (51) durch Zersetzung von N-Nitroso-N-allylaminoisobutylmethylketon mit methanolischer NaOH in Cyclohexen/Ligroin.



Die Ausbeute von Vinyl Diazomethan lag bei dieser Methode bei 35-40%, bezogen auf die Nitrosoverbindung. Wegen seiner geringen Stabilität muß es sofort weiter verarbeitet werden. Die Nitrosoverbindung als potentielltes Vinyl Diazomethan ist längere Zeit im Kühlschrank haltbar.

1.2. Umsetzung von Aziridin mit Mono- und Divinyl-anthrachinonen

Eine Anlagerung von Aziridin an konjugierte Vinylverbindungen, wie Styrol oder Divinylbenzol (41), konnte bisher nur in Gegenwart katalytischer Mengen metallischen Natriums erzielt werden. Für die Umsetzung an Vinylanthrachinon, deren Vinylgruppe ebenso durch die Nachbarschaft zum Benzolkern nur wenig aktiviert ist, war diese Methode infolge einer primär ablaufenden Redoxreaktion mit dem Katalysator nicht anwendbar. Daher wurde zunächst versucht die Additionsreaktion bei erhöhter Reaktionstemperatur in reinem Aziridin ohne weitere Anwendung von Lösungsmitteln durchzuführen. Selbst mehrstündiges Erhitzen bei Badtemp. von 70°-80° C, wobei das Aziridin kräftig auf siedete, führte zu keiner Umsetzung. Nach Aufarbeiten der Reaktionslösung wurden quantitativ die Ausgangschinone zurückgewonnen. Erst als die Reaktion im Bombenrohr durchgeführt wurde, konnten die entsprechenden N-substituierten Aziridinochinone erhalten werden (52).



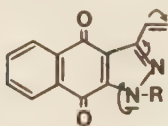
	R_1 R_2			R_1 R_2	
2c	H	H	1-Vinyl	3c	H H 1-CH ₂ -CH ₂ -N $\triangle$
2d	H	H	2-Vinyl	3d	H H 2-CH ₂ -CH ₂ -N $\triangle$
2a	H	Vinyl	1-Vinyl	3a	H CH ₂ -CH ₂ -N $\triangle$ 1-CH ₂ -CH ₂ -N $\triangle$
2b	Vinyl	H	1-Vinyl	3b	CH ₂ -CH ₂ -N $\triangle$ "H" 1-CH ₂ -CH ₂ -N $\triangle$

Die Umsetzungen wurden bei 80° C (Reaktionsdauer 73tdn. in Gegenwart eines großen Ueberschusses von Aziridin durchgeführt, das gleichzeitig die Aufgabe eines Lösungsmittels für die entstandenen Aziridinderivate hatte. Da unter diesen extremen Reaktionsbedingungen die Gefahr einer thermischen Polymerisation nicht auszuschließen war, wurde unter peinlichstem Bau-

erstoff- und Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet. Aus diesem Grunde wurde das Aziridin vor der Umsetzung über CaH_2 absolutiert. Während der Reaktion trat eine zunehmende Farbvertiefung ein und die anfangs ungelösten Vinylchinone 2a-2d gingen vollständig in Lösung. Nach Abkühlen der Reaktionslösung schieden sich die Aziridinochinone 3a-3d als gelbe Kristalle ab. Die Ausbeuten lagen bei 70-90%. Das zeigt, daß trotz der hohen Reaktionstemperatur kaum eine thermische Polymerisation eintrat, was für eine gute Stabilität der Aziridinochinone spricht. Die aus den Vinylchinonen 2a, 2b synthetisierten Aziridinderivate 3a, 3b stellen ein Isomerengemisch der cis- und trans-Form dar. Eine säulenchromatographische Auftrennung mit einem Benzol/Methanol-Gemisch brachte keinen Erfolg, da auf der Säule allmählich eine Polymerisation eintrat.

1.3. Umsetzung von Aziridin mit Mono- und Divinylpyrazolochinonderivaten.

Im Vinylpyrazolonaphtochinon-System liegt die Vinylgruppe, wie in den Vinylanthrachinonen, in einer für die Addition von Aziridin ungünstigen Polarisierung vor.



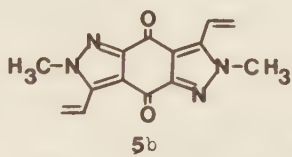
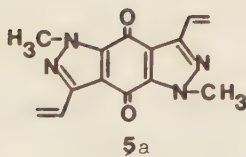
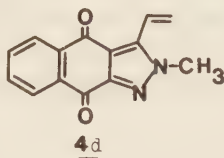
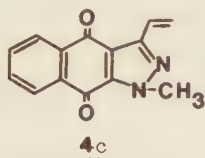
	R
<u>4a</u>	H
<u>4b</u>	Ac

Der Elektronenschub des π -Elektronensystems des Pyrazolringes führt zu einer Zunahme der Elektronendichte der Vinylgruppe, was gleichzeitig eine Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit nachsichzieht, die nach Bestian (39) erst in Gegenwart elektronenziehender Substituenten genügend hoch ist.

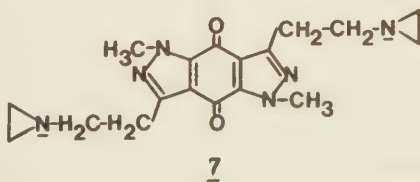
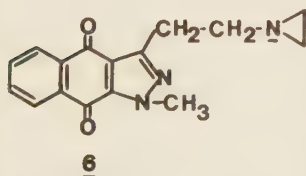
Es war also bei der Umsetzung mit Mono- und Divinylpyrazochinonen mit einer ähnlichen Reaktionsträgheit zu rechnen wie bei den Vinylanthrachinonen.

Bei der Umsetzung von 4a mit Aziridin trat bereits bei Raum-

temperatur unter stark exothermer Reaktion eine heftige Polymerisation ein. Der Grund dafür ist die Azidität der N-H-Gruppe des Pyrazolkerns, die eine kationische Polymerisation auslöst. Daher wurden für die Additionsreaktion die N¹- und N²-methylierten Vinylpyrazolochinone (16) 4c, 4d und 5a, 5b eingesetzt.



Eine Anlagerung von Aziridin an die Vinylgruppe konnte nur bei den N¹-Methylisomeren beobachtet werden. Die N²-Methylisomeren gingen keine Reaktion ein. Ueber die Additionsreaktion war es also möglich die N¹/N²-Isomerengemische zu trennen. Die unterschiedliche Reaktivität erklärt sich wahrscheinlich durch den sterischen Einfluß der Methylgruppe.



Die Umsetzungen wurden wiederum im Bombenrohr bei 80° C in überschüssigem Aziridin durchgeführt.

Durch Einführung einer elektronenziehenden Gruppe in den Pyra-

zolkern sollte versucht werden dem Elektronenschub des π -Elektronensystems auf die Vinylgruppe entgegenzuwirken und eine Anlagerung von Aziridin zu erleichtern. Bei der Umsetzung von Aziridin mit 4b trat bei erhöhter Reaktionstemperatur keine Additionsreaktion, sondern eine Polymerisation von Aziridin ein. Wahrscheinlich läuft die Reaktion über eine Umacytlierung unter Bildung von 4a ab, das wiederum wie oben erwähnt eine kationische Polymerisation auslöst.

1.4. Eigenschaften und Struktur der Aziridinochinone

Die monofunktionellen Aziridinochinone haben definierte Schmelzpunkte, während die difunktionellen Verbindungen teilweise bereits unterhalb des Schmelzpunktes thermisch polymerisieren. Kationisch ließen sich alle Verbindungen mit DÄS in 40-50 %iger Dioxanlösung polymerisieren. Im Vergleich mit den Vinylanthrachinonen und -pyrazolochinonen zeigen die Aziridinderivate etwas niedrigere Schmelzpunkte und sind in organischen Lösungsmitteln etwas besser löslich.

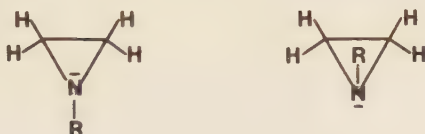
Tabelle 1 : Schmelzpunkte und Ausbeuten der Aziridinochinone

Vinyl- chinon	Schmp. (°C)	Aziridino- chinon	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
2a+2c	127	3a+3b	174*	82
2c	133	3c	140	94
2a	173	3a	105	92
4c	143	5	124	92
5a	170*	7	185	90

* unter Polymerisation

Die Struktur der Aziridinochinone wurde durch NMR- und IR-Spektren belegt. Die Anlagerung von Aziridin an die Vinylgruppe erfolgte in allen Fällen in β -Stellung. Für die beiden Methylengruppen der Äthylenbrücke wurde eine Tripletttaufspaltung gefunden, während die Ringprotonen durch die Asymetrie des tetra-valent pyramidalen Stickstoffs bedingten Existenz zweier Inver-

tomerer unterschiedliche chemische Verschiebung haben (53).



Bei großen Resten am Stickstoff verläuft das Umschlagen der Bindungen sehr langsam und man beobachtet für die beiden cis- und trans-ständigen Ringprotonen zum Substituenten ein AB-Spektrum.

Für das Gemisch der beiden Isomeren 3a, 3b konnte aus Symmetriebetrachtungen gefolgert werden, daß die τ -Werte für die Methylen-, Aziridinring- und aromatischen Protonen identisch sind.

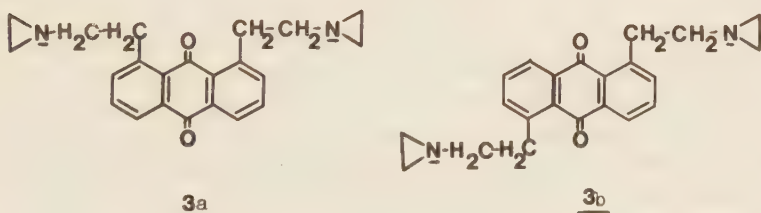


Tabelle 2 : NMR-Spektren der Aziridinochinone in CHCl_3 (τ ppm, TMS innerer Standart).

Aziridino- chinon	$\text{R}-\overset{\text{A}}{\text{CH}_2}\overset{\text{B}}{\text{CH}_2}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ } C,D			
	τ_A	τ_B	τ_C	τ_D
3c	6,45 (2H,t)	7,46 (2H,t)	8,25 (2H,t)	8,78 (2H,t)
3d	6,92 (2H,t)	7,43 (2H,t)	8,25 (2H,t)	8,90 (2H,t)
3a/3b	6,48 (4H,t)	7,48 (4H,t)	8,26 (4H,t)	8,80 (4H,t)
6	6,74 (2H,t)	7,39 (2H,t)	8,26 (2H,t)	8,80 (2H,t)
7	6,82 (4H,t)	7,49 (4H,t)	8,27 (4H,t)	8,83 (4H,t)

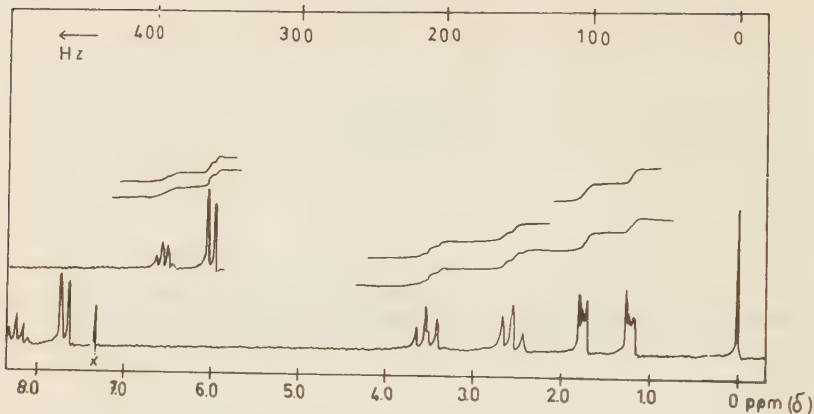


Abb. 1 : NMR-Spektrum des Isomerengemisches 1.5- und 1.8-Bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon (3a/3b)

Charakteristisch für das Vorhandensein eines Aziridinringes sind die CH-Valenzschwingungen im IR-Spektrum (42). Die erhebliche Ringspannung und die teilweise Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem Dreiringssystem führt zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden nach höheren Frequenzen (3050-3070/cm) verglichen mit denen der aliphatischen Amine (2800-2980/cm). Ebenfalls können die Deformationsschwingungen des Ringes im Bereich 1260 /cm und 857-820/cm als Beweis herangezogen werden (42,54)

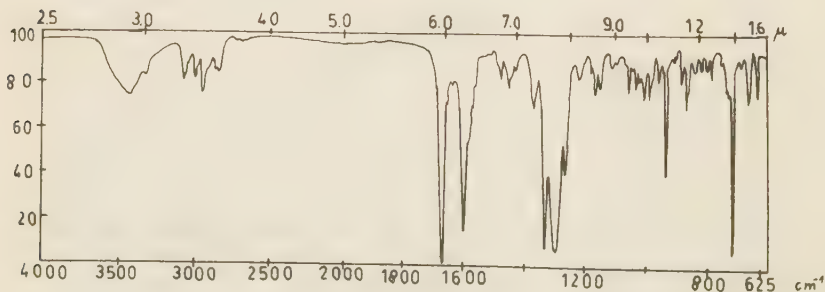


Abb. 2 : IR-Spektrum von 2-[2-(Aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon (3d)

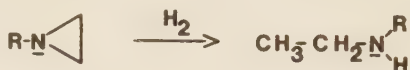
Ein Vergleich der Carbonylbanden der Vinylchinone und Azirinochinone zeigt, daß die Carbonylfrequenzen nach Einführung des Aziridinringes nach etwas niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind.

Tabelle 3 : Die C=O- und CH-Valenzschwingungen der Aziridinochinone

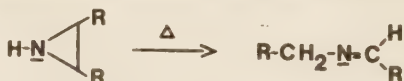
Aziridino- chinon	$\nu_{as} CH,$ cm^{-1}	$\nu_{CO},$ cm^{-1}	Vinyl- chinon	$\nu_{CO},$ cm^{-1}
3c	3072	1669	2c	1676
3d	3060	1681	2d	1682
3a/3b	3060	1664	2a/2b	1665
6	3070	1672	4c	1671
7	3062	1665	5a	1665

1.5. Ringöffnung an Aziridinochinonen

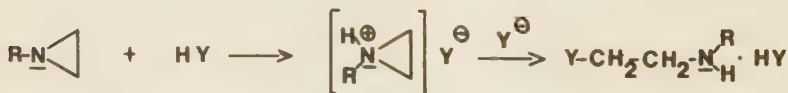
Aziridinverbindungen zeigen infolge ihres energiereichen Dreiringes eine ausgeprägte Tendenz zur Ringspaltung (42). Die Ringöffnung kann zunächst homolytisch an der CN-Bindung durch katalytische Hydrogenolyse erfolgen,



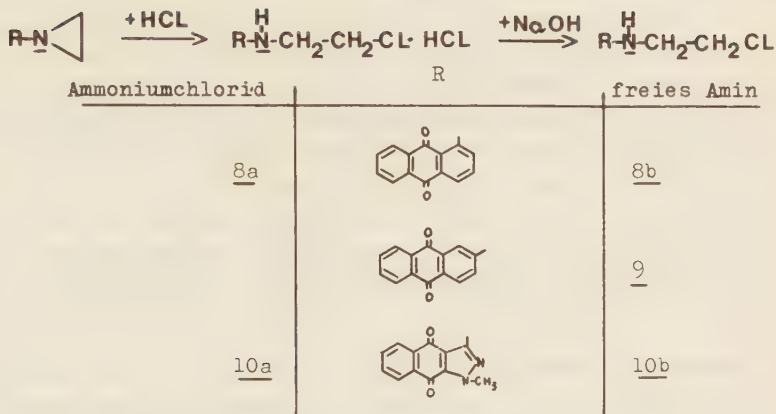
oder durch thermische Isomerisierung an der C-C-Bindung:



Die andere Möglichkeit ist die heterolytische Spaltung des Aziridinringes durch verschiedene nukleophile Agentien. Die Reaktion wird hierbei weitgehend bestimmt von der Nukleophilie des angreifenden Agents, der Substitution am Aziridinring und der Polarität des Lösungsmittels. Die Ringspaltung setzt zunächst eine Protonierung des Stickstoffatoms voraus. Unter dem Einfluß der positiven Ladung wird die C-N-Bindung soweit polarisiert, daß der anschließende nukleophile Angriff in einer S_N1- oder S_N2-Reaktion zu einer Spaltung des Aziridinringes führt.



Die Umwandlung der Aziridinochinone in die entsprechenden offenkettigen Amine erfolgte durch heterolytische Spaltung mit überschüssigem HCl in DMF. Bei äquimolekularem Umsatz wurden nur polymere Produkte erhalten. Die Aziridinochinone wurden in DMF gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur einer 2N HCl in DMF zugetropft. Nach wenigen Minuten schieden sich aus der Lösung hellgelbe nadelförmige Kristalle ab, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden.



Anschließend wurden die Hydrochloride in wenig Wasser gelöst und durch Zugabe einiger Tropfen konz. NaOH die entsprechenden Amine in Freiheit gesetzt. Bei höheren Temperaturen tritt Cyclisierung zum Aziridinderivat ein. Nach Umkristallisieren in Methanol wurden gelbe kristalline Verbindungen erhalten, die alle unterhalb des Schmelzpunktes sich zersetzten.

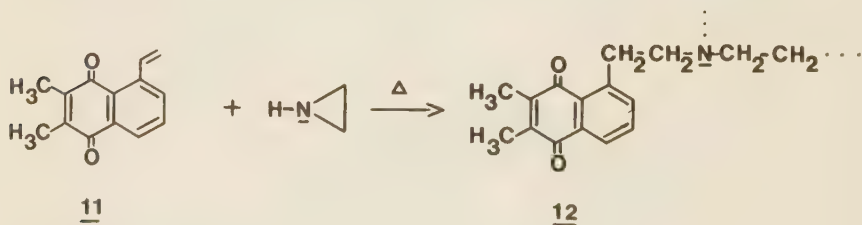
Tabelle 4 : Schmelzpunkte und Ausbeuten der Aziridinochinonderivate

Chinon-derivat	Schmp. (° C)	Ausb. (%)
8a	181(Zp.)	79
8b	175(Zp.)	72
9	200(Zp.)	65
10a	236(Zp.)	74
10b	183(Zp.)	58

1.6. Umsetzung von Aziridin mit Vinylnapththochinonderivaten

Bei den bisher beschriebenen Additionsreaktionen wurden Vinyl chinone mit niedrigem Redoxpotential (110-150mV) und vollständig substituiertem Chinonkern eingesetzt. An dieser Stelle nun sollen Vinylchinone mit höherem Redoxpotential und teilweise unvollständig blockiertem Chinonkern untersucht werden. Unter Annahme, daß die Additionsfähigkeit der Vinylgruppe durch die Nachbarschaft zum Benzolkern nur äußerst gering ist (s. 1.4. und 1.5.), wurden die Umsetzungen zunächst wiederum im Bombenrohr in reinem Aziridin durchgeführt.

2.3-Dimethyl-5-vinylnapththochinon (11) (31) wurde in überschüssigem Aziridin suspendiert und bei 70° C 2 Stdn. im Bombenrohr umgesetzt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung dunkelrot und es trat eine heftige Polymerisation ein. Nach Eindampfen der Reaktionslösung blieb ein hochviskoses rotbraungefärbtes Oel zurück, das nach einigen Tagen kautschukartige Konsistenz annahm. Durch Behandeln mit Aceton wurde ein braunes amorphes Pulver erhalten, das in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war.



Die Auswertung der Analyse ergab für die Zusammensetzung des Copolymerisats 12 ein Copolymerisationsverhältnis von Aziridin/Vinylchinon von 4/1. Ein Vergleich der Carbonylbande des Chinonsystems zeigt, daß das Einpolymerisieren des Vinylchinons eine Verschiebung der Bande nach höheren Frequenzen (1658/cm) im Vergleich zum Monomeren (1652/cm) zur Folge hat. Die Ursache für die Polymerisation könnte das im Ver-

gleich zum Vinylanthrachinon und -pyrazolonaphthochinon höhere Redoxpotential (305mV) sein, das eventuell für Nebenreaktionen verantwortlich sein kann.

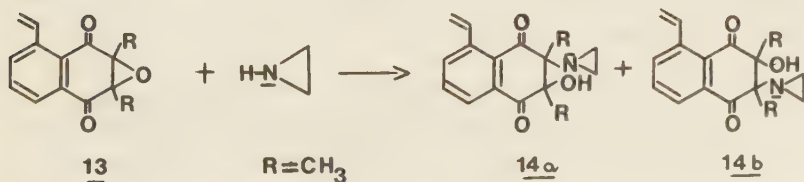
Bereits E. Bergmann und F. Bergmann (55) berichteten über die Alkaliempfindlichkeit von 2,3.-Dimethylnaphthochinon, die sie aus einem vorgelagerten Gleichgewicht erklärten.



Geringe Mengen der Enolform im Gleichgewicht mit 11 könnten infolge ihrer schwach aziden phenolischen OH-Gruppe unter den extremen Reaktionsbedingungen im Bombenrohr bei der Umsetzung von 11 mit Aziridin für die kationische Polymerisation verantwortlich sein.

Unter milden Reaktionsbedingungen (Reaktionstemp. 50° C, Normaldruck) geht 11 mit Aziridin in benzolischer Lösung kaum eine Reaktion ein. Neben geringen Mengen an polymeren Produkten wurde das Vinylchinon nahezu quantitativ zurückgewonnen; bei längerer Umsetzung trat zunehmende Polymerisation ein.

Das Epoxyd von 11, in dem der Chinoncharakter aufgehoben ist, ließ sich im Bombenrohr mit Aziridin umsetzen, ohne daß eine Polymerisation eintrat. Die Reaktion erfolgte hierbei nicht an der Vinylgruppe, sondern unter Ringöffnung des Epoxyds.



Die Reinigung der Aziridinverbindung erfolgte säulenchromatographisch mit Benzol/Aceton (5/1) als Eluierungsmittel. Im Gegensatz zu den Aziridinochinonen trat an der Kieselgeloberfläche keine Polymerisation ein. Andererseits zeigt das Ausbleiben der Aziridin addition an der Vinylgruppe, daß ihre Reaktionsfähigkeit geringer sein muß als in den Vinylchinonen.

Da die Spaltung des Epoxydringes in zwei Richtungen erfolgen kann, war mit der Bildung eines Isomerengemisches zu rechnen. An Hand säulenchromatographischer Untersuchungen mit verschiedenen Laufmitteln (Benzol/Methanol, Benzol/Aceton, Essigester) konnte jeweils nur ein Isomeres beobachtet werden, dessen Zuordnung bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Die Struktur der Aziridinverbindung 14a/b wurde durch IR-, NMR-Spektren und Analyse belegt. Das NMR-Spektrum zeigt für die Protonensignale die folgenden τ -Werte (ppm).

	-CH ₃	-CH ₃	-OH	-N $\triangle$
14a/b	9.08(s)	8.48(s)	6.10(s)	8.24(m)

Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe OH-Bande bei 3490/cm, eine asymmetrische CH-Valenzschwingung des Aziridinringes bei 3064/cm und eine Carbonylbande bei 1698/cm.

Bei der Umsetzung von 2-Methoxy-5(oder 8)-vinyl-naphthochinon (15)(56) mit Aziridin im Bombenrohr trat ebenso, wie oben beschrieben, eine heftige Polymerisation ein. Da der Chinokern nicht vollständig substituiert ist, besteht unter den extremen Reaktionsbedingungen noch die Möglichkeit einer 1.4-Addition von Aziridin unter Bildung des Naphthohydrochinonderivates, das auf Grund seines schwach aziden Charakters eine kationische Polymerisation auslösen könnte.

In verdünnter benzolischer Lösung unter Normaldruck konnte 15 mit Aziridin zur Reaktion gebracht werden. Dabei entstanden in 60% iger Ausbeute 2-[Aziridinyl-(1)]-5. (oder 8)-vinyl-

gleich zum Vinylanthrachinon und -pyrazolonaphthochinon höhere Redoxpotential (305mV) sein, das eventuell für Nebenreaktionen verantwortlich sein kann.

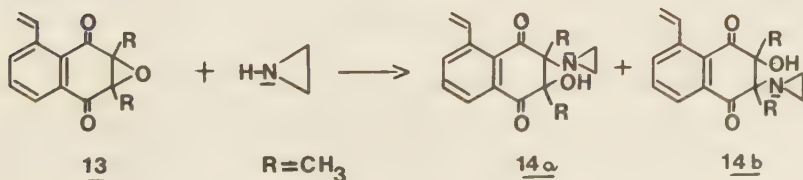
Bereits E. Bergmann und F. Bergmann (55) berichteten über die Alkaliempfindlichkeit von 2.3.-Dimethylnaphthochinon, die sie aus einem vorgelagerten Gleichgewicht erklärten.



Geringe Mengen der Enolform im Gleichgewicht mit 11 könnten infolge ihrer schwach aziden phenolischen OH-Gruppe unter den extremen Reaktionsbedingungen im Bombenrohr bei der Umsetzung von 11 mit Aziridin für die kationische Polymerisation verantwortlich sein.

Unter milden Reaktionsbedingungen (Reaktionstemp. 50°C, Normaldruck) geht 11 mit Aziridin in benzolischer Lösung kaum eine Reaktion ein. Neben geringen Mengen an polymeren Produkten wurde das Vinylchinon nahezu quantitativ zurückgewonnen, bei längerer Umsetzung trat zunehmende Polymerisation ein.

Das Epoxyd von 11, in dem der Chinoncharakter aufgehoben ist, ließ sich im Bombenrohr mit Aziridin umsetzen, ohne daß eine Polymerisation eintrat. Die Reaktion erfolgte hierbei nicht an der Vinylgruppe, sondern unter Ringöffnung des Epoxyds.



Die Reinigung der Aziridinverbindung erfolgte säulenchromatographisch mit Benzol/Aceton (5/1) als Eluierungsmittel. Im Gegensatz zu den Aziridinochinonen trat an der Kieselgeloberfläche keine Polymerisation ein. Andererseits zeigt das Ausbleiben der Aziridin addition an der Vinylgruppe, daß ihre Reaktionsfähigkeit geringer sein muß als in den Vinylchinonen.

Da die Spaltung des Epoxydringes in zwei Richtungen erfolgen kann, war mit der Bildung eines Isomerengemisches zu rechnen. An Hand säulenchromatographischer Untersuchungen mit verschiedenen Laufmitteln (Benzol/Methanol, Benzol/Aceton, Essigester) konnte jeweils nur ein Isomeres beobachtet werden, dessen Zuordnung bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Die Struktur der Aziridinverbindung 14a/b wurde durch IR-, NMR-Spektren und Analyse belegt. Das NMR-Spektrum zeigt für die Protonensignale die folgenden τ -Werte (ppm).

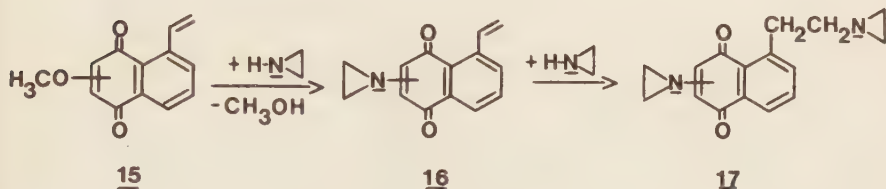
	-CH ₃	-CH ₃	-OH	-N 
14a/b	9.08(s)	8.48(s)	6.10(s)	8.24(m)

Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe OH-Bande bei 3490/cm, eine asymmetrische CH-Valenzschwingung des Aziridinringes bei 3064/cm und eine Carbonylbande bei 1698/cm.

Bei der Umsetzung von 2-Methoxy-5(oder 8)-vinyl-naphthochinon (15)(56) mit Aziridin im Bombenrohr trat ebenso, wie oben beschrieben, eine heftige Polymerisation ein. Da der Chinonkern nicht vollständig substituiert ist, besteht unter den extremen Reaktionsbedingungen noch die Möglichkeit einer 1.4-Addition von Aziridin unter Bildung des Naphthohydrochinonderivates, das auf Grund seines schwach aziden Charakters eine kationische Polymerisation auslösen könnte.

In verdünnter benzolischer Lösung unter Normaldruck konnte 15 mit Aziridin zur Reaktion gebracht werden. Dabei entstanden in 60% iger Ausbeute 2-[Aziridinyl-(1)]-5. (oder 8)-vinyl-

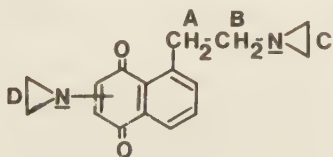
naphthochinon (16) und in 30 %iger Ausbeute 2-[Aziridinyl-(1)]-5 (oder 8)-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-naphthochinon (17).



Die beiden Aziridinderivate 16 und 17 konnten säulenchromatographisch getrennt werden. Zunächst wurde 16 an der Kieselgelsäule mit Essigester und anschließend 17 mit Aceton eluiert.

Bei kürzere Reaktionszeit und niedrigerer Badtemperatur ließ sich die Reaktion auf der Stufe von 16 anhalten. Die leichte nukleophile Substitution von Alkoxygruppen durch Aziridin ist bereits von S.Petersen und W.Gauss (45) ausführlich beschrieben worden. Die Addition von Aziridin an die Vinylgruppe findet erst bei höherer Reaktionstemperatur statt. Mit zunehmender Reaktionsdauer ließ sich das Ausbeuteverhältnis von 16 zu 17 variieren. Nach einigen Std. jedoch trat allmählich eine Polymerisation ein, so daß die Reaktion rechtzeitig abgebrochen werden mußte. Die etwas erhöhte Reaktionsfähigkeit der Vinylgruppe steht im Gegensatz zu den bisher untersuchten Vinylchinonen, deren Additionsreaktion mit Aziridin unter obigen Reaktionsbedingungen noch nicht erfolgte.

Das NMR-Spektrum des Bisaziridinochinons 17 zeigt für die Ringprotonen der beiden Aziridingruppen unterschiedliche Aufspaltungen und chemische Verschiebungen.



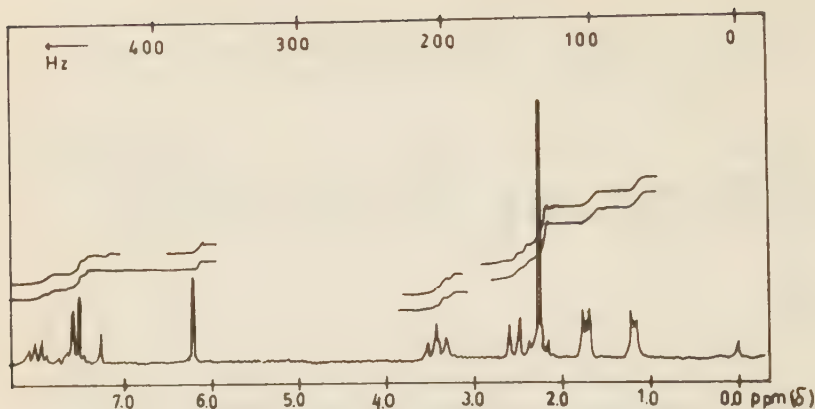


Abb. 3 : NMR-Spektrum von 2-[Aziridinyl-(1)]-5 (oder 8)-
[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-naphthochinon (17)

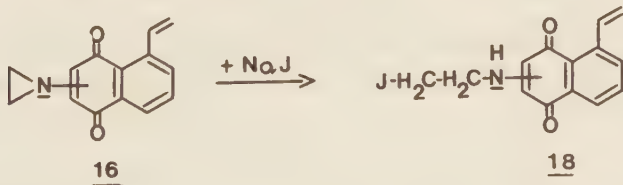
So beobachtet man für den Aziridinring C auf Grund des Vorliegens zweier optischer Isomere ein AB-Spektrum, während die vier Protonen im Ring D ein Singulett bei etwas niedrigerem Feld geben. Dieser Effekt beruht auf der Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem Chinonkern. Durch die mesomere Wechselwirkung wird die Energie des planaren Übergangszustandes so stark herabgesetzt, daß die Umklappgeschwindigkeit der beiden Isomere stark zunimmt und damit die cis- und trans-ständigen Protonen nur noch ein Signal geben. Diese Erscheinung wurde bereits von Bottini und Roberts (57) bei der Untersuchung verschiedener ein- und mehrfach substituierter Aziridine beobachtet. Für die Protonen der beiden Methylengruppen A und B wurden jeweils Tripletts gefunden.

Verb.	$\text{-N}\triangle\text{D}$	A -CH_2	B -CH_2	$\text{-N}\triangle\text{C}$
16	7.73(4H, s)	6.58(2H, t)	7.55(2H, t)	8.3(2H, t) 8.83(2H, t)
17	7.71(4H, s)			

Im IR-Spektrum tritt im Vergleich zum Vinylchinon 15 eine geringfügige Verschiebung der Carbonylbande auf.

Verb.	15	16	17
$\nu_{\text{CO}} (\text{/cm})$	1677	1673	1670

Durch starke nukleophile Agentien, wie z. B. J^- , ließ sich in der Verbindung 16 der Aziridinring öffnen, ohne daß es vorher einer zusätzlichen Polarisierung der CN-Bindung durch Protonierung bedurfte (58). Dazu wurde das Aziridinylchinon 16 in Dimethoxymethan gelöst und unter Stickstoff mit NaJ mehrere Std. gerührt. Zur Entfernung geringer Mengen an Jod, die bei der Reaktion entstanden waren, wurde die Lösung mehrmals mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung gewaschen. Nach Umkristallisieren aus MeOH wurden gelbe Kristalle vom Schmp. 164°C erhalten.



Diese Methode ließ sich nicht anwenden für Aziridinochinone, deren Aziridinring über mehrere CH_2 -Gruppen vom Chinonsystem getrennt ist. Dies zeigt, daß die Reaktivität der endocyclischen Bindung im Aziridinring von der Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem Dreiringssystem abhängt (42). Durch verschiedene Substituenten am Stickstoff, insbesondere die, die eine mesomere Wechselwirkung eingehen, kann die Elektronenstruktur des Aziridins weitgehend beeinflusst werden, was zu einem Wechsel der Bindungsstärke führt.

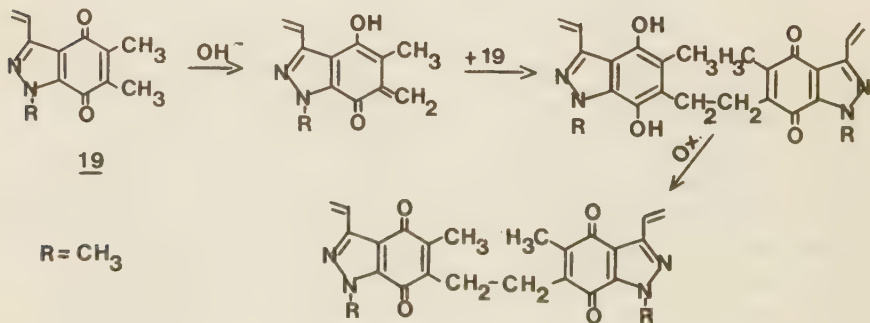
Das IR-Spektrum von 18 zeigt eine scharfe NH-Bande bei $3387/\text{cm}$ und eine verbreiterte Carbonylbande, die nach etwas niedrigeren Wellenzahlen ($1630/\text{cm}$) verschoben ist, resultierend aus

einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung. Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) zeigt für das chinoide- und NH-Proton je zwei Singulets und für die beiden benachbarten Methylengruppen zwei Triplets.

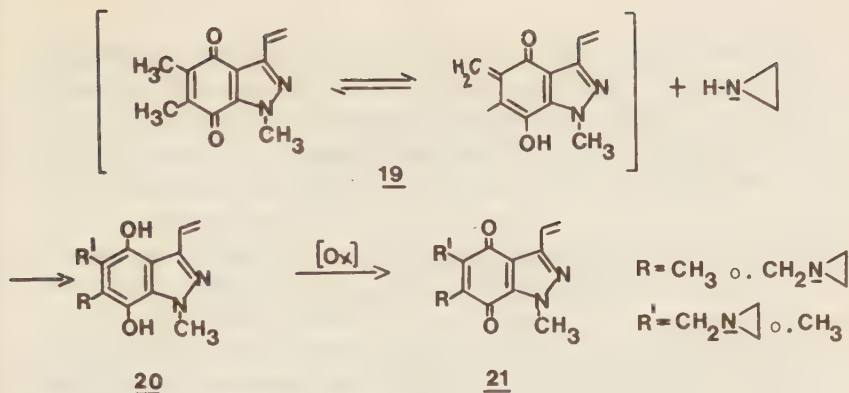
1.7. Umsetzung von Vinylpyrazolobenzochinonderivaten mit Aziridin

Die Reaktion von 3-Vinyl-1.5.6-trimethyl-pyrazolobenzochinon (19) (16) mit Aziridin ist vergleichbar mit der von 11 (siehe 1.6.). Im Bombenrohr trat wiederum unter Farbvertiefung eine heftige Polymerisation ein. Dagegen konnte in verdünnter benzolischer Lösung unter Normaldruck eine Umsetzung erzielt werden, die nicht durch Addition an der Vinylgruppe, sondern durch Substitution der schwach aziden CH_3 -Gruppe eintrat. Dieses überraschende Ergebnis stand nicht im Einklang mit der Reaktion von 11 mit Aziridin.

G. Ramlow (16) beobachtete, daß 19 in alkoholischer Lösung nach kurzem Erwärmen mit Alkali über ein Keto-Enol-Gleichgewicht dimerisiert.



Diese alkalikatalysierte Umwandlung in das-Methylentautomere sollte auch die Ursache sein für die Substitution der CH_3 -Gruppe durch einen Aziridinrest, obwohl die Basenstärke von Aziridin mit einem pK_A -Wert von 7.8 relativ gering ist.



Die Anlagerung von Aziridin erfolgt in einer 1.4-Addition am Methylentautomeren von 19 unter Bildung des Naphthohydrochinonderivates 20, das durch nachfolgende Oxydation mit überschüssigem Chinon in das Aziridinochinon 21 übergeht. Die Reaktion, die bei 70° C durchgeführt wurde, muß rechtzeitig abgebrochen werden, da mit zunehmender Reaktionsdauer Polymerisation eintrat. Am besten ließ sich die Reaktion dünn-schichtchromatographisch verfolgen mit Benzol/Methanol als Laufmittel. Sobald auf der Dünnschichtplatte im Startpunkt polymere Produkte zurückblieben, wurde die Umsetzung abgebrochen. Nach Eindampfen der Reaktionslösung im Vakuum bei niedriger Temperatur wurde der Rückstand in Aether aufgenommen und von geringen Mengen an polymeren Produkten abgetrennt. Bei -20° C schieden sich gelbe Kristalle vom Schmp. 118° C aus der Lösung ab.

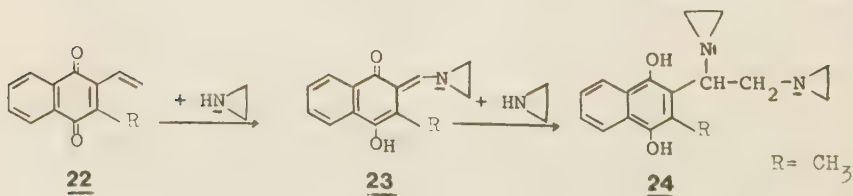
Da die Substitutionsreaktion an beiden Methylgruppen über die entsprechende Enolform ablaufen kann, war mit der Bildung eines Isomerengemisches zu rechnen. Dünnschichtchromatographisch wurde allerdings nur ein Isomeres gefunden. Eine Strukturzuordnung konnte bisher noch nicht getroffen werden, da die Verbindung sehr instabil ist. Bereits bei Rt. zerfällt 21 nach einigen Tagen in das Ausgangschinon 19 und polymere Produkte. Offenbar liegt hier eine Gleichgewichtsreaktion vor, die nur in Gegenwart eines großen Ueberschusses von Aziridin auf die Seite des Aziridinochinons 21 verschoben wird.

Das NMR-Spektrum von 21 zeigt für die Aziridinringprotonen infolge der Aufspaltung in optische Antipoden ein AB-Spektrum. Die drei Methyl- bzw. Methylengruppen erscheinen als Singulett. Die Carbonylbande im IR-Spektrum war im Vergleich zum Ausgangschinon von 1655/cm nach 1667/cm verschoben.

1.8. Umsetzung von 2-Methyl-3-vinylnaphthochinon mit Aziridin

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen sehr reaktions-träge verlaufenden Additionsreaktionen, zeigen Vinylchinone, deren Vinylgruppe in unmittelbarer Nachbarschaft zum Chinonkern steht, eine wesentlich größere Reaktionsfähigkeit. Die Reaktivitäten sind vergleichbar mit denen der α,β -ungesättigten Carbonsäurederivate und α -Vinylketone (39), die bereits unter milden Reaktionsbedingungen in stark exothermer Reaktion Aziridin addieren.

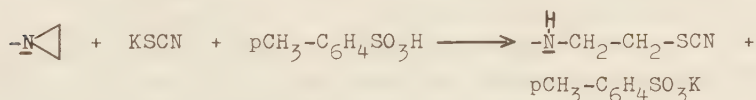
So reagierte 2-Methyl-3-vinylnaphthochinon (22) (32) in verdünnter benzolischer Lösung bereits bei Raumtemperatur mit Aziridin. Die Reaktion wurde dünn-schichtchromatographisch mit Methanol als Laufmittel verfolgt. Bereits nach 10-15 Min. hatte sich das Ausgangschinon nahezu vollständig umgesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Badtemperatur kurzzeitig auf 40-50 °C gehalten. Nach Einengen der Reaktionslösung im Vakuum unter Stickstoff schied sich eine nahezu farblose kristalline Substanz ab, die aus Benzol/Hexan umkristallisiert wurde. Aus den Analysenwerten konnte geschlossen werden, daß zwei Mol Aziridin an die Vinylgruppe angelagert wurden.



Als Reaktionsmechanismus kann primär eine 1.6-Addition und sekundär eine 1.4-Addition postuliert werden, so daß in Bezug auf die Vinylgruppe ein $\alpha.\beta$ -Addukt entstanden ist. Das Monoaziridinderivat 23 konnte während der Reaktion nicht isoliert werden, da es wahrscheinlich sofort weiter reagiert. Die Bisaziridinverbindung 24 ist eine farblose kristalline Substanz, die sich an der Luft und vorallem in Lösung allmählich unter Farbvertiefung zersetzt. Eine Oxydation zum Naphthochinonsystem in Dioxan mit Benzochinon führte zu keinem Erfolg. Offenbar ist das Bisaziridinochinon so wenig stabil, daß es sich unter den Reaktionsbedingungen sofort zersetzt. Ebenso stellte sich bei der Redox titration mit $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig/Wasser kein konstantes Redoxpotential ein.

1.8.1. Strukturaufklärung der Bisaziridinverbindung 24

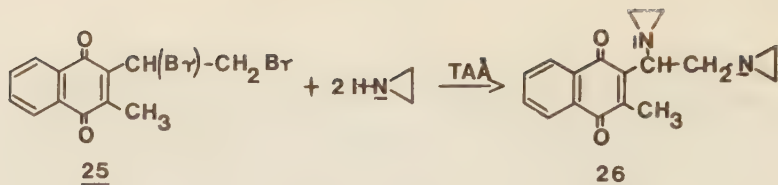
Nach einer Vorschrift von R.C. Schlitt (59) lassen sich methanollösliche Aziridinverbindungen durch Reaktion mit KSCN in saurer Lösung quantitativ bestimmen.



Zum Vergleich wurden verschiedene Monoaziridinochinone mit titriert. Folgende Titrationswerte wurden erhalten:

Verb.	Mol Aziridin	
	theoret.	exp.
3c	1.0	0.96
3d	1.0	0.94
6	1.0	0.97
24	2.0	1.87

Zum chemischen Nachweis wurde versucht das 2-Methyl-3-($\alpha.\beta$ -dibrom-äthyl)-naphthochinon (25), dargestellt durch Bromierung von 22, mit Aziridin in Gegenwart eines Ueberschusses von Triäthylamin als Säureacceptor, für den bei der Reaktion freiwerdenden Bromwasserstoff, umzusetzen.



Die Reaktion wurde bei 5 °C in Benzol durchgeführt und dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Neben polymeren Produkten entstanden vier verschiedene Verbindungen, die aber säulen-chromatographisch nicht getrennt werden konnten, da an der Kieselgeloberfläche eine Polymerisation eintrat. Auf diesem Wege war es also nicht möglich den Strukturbeweis zu erbrin-gen.

NMR-, IR- und MS-spektroskopisch konnten die Ergebnisse aus Analyse und acidimetrischer Titration bestätigt werden. Das MS-Spektrum weist einen Molpeak von 284 und den stufenweisen Abbau von zwei Aziridingruppen auf. Das IR-Spektrum zeigt die für Aziridinringe typischen CH-Valenzschwingungen, die vergleichsweise mit den offenkettigen Methylengruppen nach höheren Frequenzen verschoben sind, die CN-Deformations-schwingung, die für Aziridinderivate unabhängig von der Ring-substitution ziemlich konstant bei 1475/cm auftritt und eine breite OH-Absorption zwischen 3100 und 2300/cm; gleichzeitig ist die Carbonylbande des Chinonsystems verschwunden.

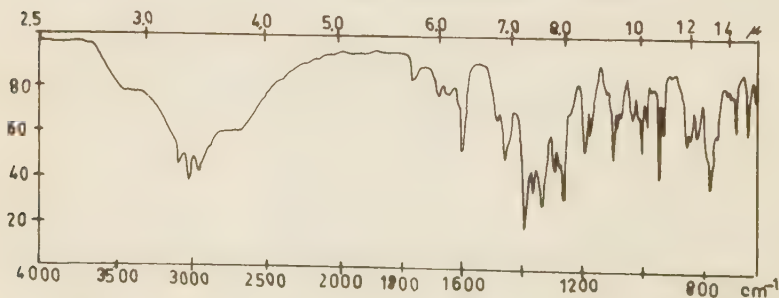


Abb. 4 : IR-Spektrum von 1.4-Dihydroxy-2-methyl-3-[1.2-di-(aziridinyl-1))-äthyl]-naphthalin (24)

Das NMR-Spektrum zeigt für das α -Methinproton ein Triplett und für die β -Methylenprotonen ein Doublett. Die Protonen der beiden Aziridinringe überlagern sich zu zwei verbreiterten Multipletts (τ -Werte, siehe exp. Teil).

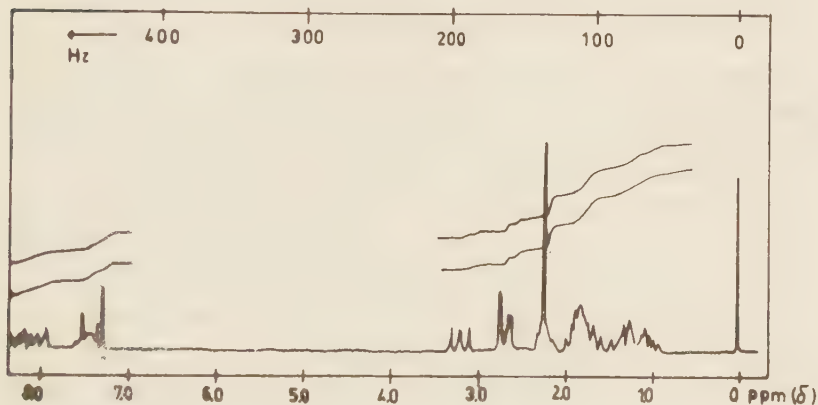


Abb. 5 : NMR-Spektrum von 1.4-Dihydroxy-2-methyl-3-[1.2-di-(aziridinyl-(1))-äthyl]-naphthalin (24)

1.9. Vergleichende Diskussion der Aziridinaddition und der Stabilität der Aziridinochinone

Die Addition von Aziridin an Vinylchinone wird bestimmt von der Stellung der Vinylgruppe im Chinonsystem. So reagieren 1- und 2-Vinylanthrachinon 2c, 2d im Gegensatz zu 2-Methyl-3-vinylnaphthochinon (22) äußerst langsam und nur unter extremen Reaktionsbedingungen (Bombenrohr). Andererseits beobachtet man innerhalb der Reihe der Vinylchinone, deren Vinylgruppe am Benzolkern substituiert ist, eine Abstufung der Reaktionsfähigkeit. 2-[Aziridinyl-(1)]-5 (oder 8)-vinylnaphthochinon (16) reagiert bereits bei erhöhter Temperatur unter Normaldruck, während Vinylanthrachinone und -pyrazolochinone unter diesen Bedingungen keine Reaktion eingehen. Offenbar wird mit zunehmendem Redoxpotential des Chinons die

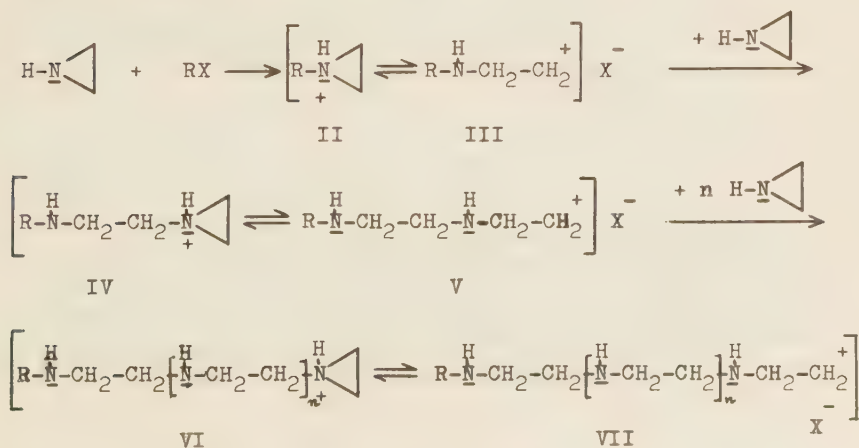
Reaktivität der Vinylgruppe erhöht. Wird andererseits das Chinonsystem durch Überführen in das Epoxyd aufgehoben, tritt eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit ein. Selbst unter den Bedingungen im Bombenrohr wurde hier keine Umsetzung erzielt. Die Reaktivität ist in diesem Fall zu vergleichen mit der von Styrol und Divinylbenzol, die eine Additionsreaktion nur in Gegenwart katalytischer Mengen Natrium eingehen.

Die Reaktivität der endocyclischen Bindungen im Aziridin ist abhängig von der Größe der Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem Dreiringsystem (60). Donator- bzw. Acceptor-Substituenten beeinflussen nicht nur die Richtung der Aziridinaddition an die Vinylgruppe, sondern auch die Stabilität der Aziridinderivate. Ihr Einfluß ist bei der N-Substitution des Aziridins größer als bei der C-Substitution. Während 1-Phenylaziridin bereits bei Temperaturen unterhalb von 100 °C unter Ringaufspaltung polymere Produkte liefert infolge der Abnahme der Bindungsstärke im Aziridin durch Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem Aromaten, läßt sich 2-(Aziridinyl-(1))-äthyl-benzol erst bei 275 °C thermisch polymerisieren. In den Aziridinochinonen wird neben dem Grad der mesomeren Wechselwirkung der Substituenten wahrscheinlich auch das Redoxpotential von nicht unwesentlichem Einfluß auf die Stabilität der Verbindungen sein. Die Aziridinderivate 3c, 3d, 6 zeichnen sich durch gute thermische und chemische Stabilität aus; sie polymerisieren thermisch erst oberhalb des Schmelzpunktes. Aziridinderivate vom Naphthochinonsystem werden zunehmend instabiler. Während die Aziridinochinone 16 und 17 noch längere Zeit haltbar sind (210, 220 mV), zersetzt sich 21 (~300 mV) bereits nach wenigen Stunden in Lösung und 24 ist nur noch in der Hydrochinonform (~300 mV) haltbar; bei der Oxydation zum Chinonsystem findet Zersetzung statt.

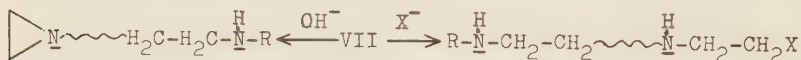
2. Polymerisationsverhalten der Aziridinochinone

2.1. Kationische Polymerisation von Aziridin

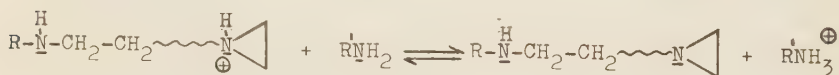
Als Katalysatoren für die Aziridinpolymerisation kommen im wesentlichen Verbindungen in Betracht, die in der Lage sind das Aziridin in das Immoniumion zu überführen. Dazu gehören Lewissäuren, säureabspaltende Verbindungen und Alkylierungsmittel. Erste Untersuchungen über die Polymerisationsreaktion wurden von W. Kern und E. Brenneisen (61) durchgeführt. Durch Alkylierungsreaktion am Polymeren konnten sie nachweisen, daß ein Teil des Stickstoffs tertiär vorliegt und somit ein verzweigtes Kettenpolymeres entstanden sein muß. Dagegen lassen sich unverzweigte Polyaziridine darstellen, wenn von N-substituiertem Aziridin ausgegangen wird. Die Polymerisation kann am besten nach einem kationischen Mechanismus erklärt werden (62, 63), der in folgender Weise abläuft: Zunächst entsteht aus Aziridin durch Quartärnierung am Stickstoff durch das Alkylierungsmittel RX (Dialkylsulfat oder Monoschwefelsäureester) das Aziridiniumion II, das im Gleichgewicht mit dem Carbeniumion III steht. In einer S_N2-Reaktion kann sich nun ein weiteres Aziridinmolekül mit seinem freien Elektronenpaar an das Kation III anlagern, wobei das Immoniumion IV entsteht, das wiederum im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Carbeniumkation V steht.



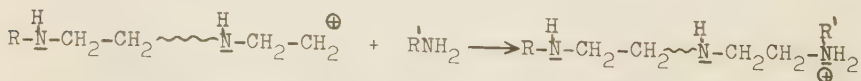
Kettenabbruch kann erfolgen durch Anlagerung des Anions X^- an das Carbeniumkation VII oder durch Zugabe von OH^- -Ionen, die dem reaktionsfähigen Immoniumion VI ein Proton unter Bildung eines stabilen Polyaziridinmoleküls entziehen. Gibt man anschließend wieder ein Alkylierungsmittel dazu, so tritt wiederum eine Polymerisation ein.



Als Protonenacceptoren können auch Amine fungieren. Da es sich hierbei aber um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, sind größere Konzentrationen erforderlich.

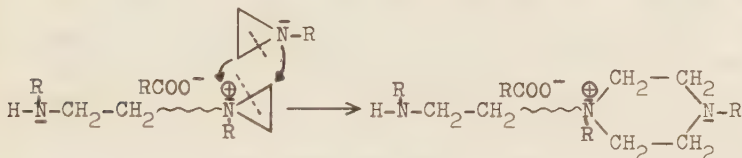


Nach W.G.Barb (63) können als Base auch monomeres Aziridin und alle Polymeren dienen. Unter der Annahme, daß die Basizität des Aziridins und der Polymeren sich nicht wesentlich unterscheiden, folgt, daß zu Beginn der Polymerisationsreaktion wegen des großen Überschusses an Monomeren nur Dimere entstehen und erst dann Trimere gebildet werden, wenn vergleichbare Mengen des Dimeren entstanden sind u.s.w.. Das bedeutet, daß relativ viel Katalysator während der Reaktion verbraucht wird. Neben der Abbruchreaktion, bei der das Amin als Protonenacceptor wirkt, besteht auch die Möglichkeit der Anlagerung desamins an das Carbeniumkation VII.



Diese Reaktion ist auch der Grund, warum bei der Polymerisation von unsubstituiertem Aziridin nicht lineare, sondern verzweigte Polyaziridine entstehen. Allerdings ist bis heute noch nicht geklärt, ob die Seitenketten nur aus einer Monomereinheit oder aus vielen Einheiten bestehen.

Bei kinetischen Untersuchungen der Polymerisation von N-substituierten Aziridinderivaten mit verschiedenen Carbonsäuren ($pK_A = 0.23-4.87$) beobachteten T.Kagiya et al. (64), daß mit Abnahme des pK_A -Wertes der Säure die Molekulargewichte der Polymeren zurückgingen. Diese überraschende Tatsache schrieben sie der Bildung eines Piperazinringes zu; die folgende Abbruchreaktion wurde diskutiert:



Der chemische Nachweis der Bildung eines Piperazinringes gelang ihnen durch Umsetzung von N-Phenylaziridin mit überschüssiger Chloressigsäure, während mit Eisessig diese Reaktion ausblieb. Außerdem zeigte das IR-Spektrum des Polymeren die charakteristische Bande des Piperazinringes bei $930/\text{cm}$, die bei der mit einer schwachen Säure initiierten Polymerisation nicht auftrat.

2.2. Orientierende Polymerisationsversuche

Um das Polymerisationsverhalten der dargestellten Aziridinochinone abschätzen zu können, wurden zunächst orientierende Polymerisationsversuche durchgeführt. Dazu wurden die Monomeren bei $70-80^\circ \text{C}$ in Dioxan gelöst (40%ige Lösung) und unter Rühren 2-5% Diäthylsulfat als Katalysator zugetropft. In einem Blindversuch wurde die gleiche Operation ohne Katalysatorzugabe durchgeführt. Nach einigen Minuten wurden die Lösungen abgekühlt und die Viskositäten verglichen, außerdem wurde ein Fällungsmittel zugesetzt. Die Zunahme der Viskosität im Vergleich zur Blindprobe und das Auftreten eines Niederschlages bei Zugabe des Fällungsmittels wurden als Beweis für die Polymerisation gedeutet. Bis auf 16 und 24 ließen sich alle Aziridino-

chinone kationisch polymerisieren.

2.3. Homopolymerisation der Aziridinochinone

Alle mono- und bifunktionellen Aziridinochinone waren in abs. Dioxan bei 60-80° C ausreichend löslich, so daß die kationische Polymerisation in 30-50%iger Lösung durchgeführt werden konnte. Zum Vergleich der Polymerisationsfähigkeit wurden auch Aziridinochinone, deren Aziridinogruppe direkt am Chinonkern substituiert ist, wie z.B. 2-Aziridino-naphthochinon (27), 2-Methyl-3-aziridino-naphthochinon (28) und 2.5-Diaziridinobenzochinon (29), untersucht; letzteres wurde wegen der geringen Löslichkeit in Dioxan in DMSO polymerisiert.

In jeweils gleichbleibender Weise wurden ca 500mg Monomeres in 0.5-1.0ml Dioxan gelöst und unter Rühren bei 60-80° C (Magnetrührer, Glycerinbad) ca 3% Diäthylsulfat (DAES) zugetropft. Nach drei Stunden wurde die viskose Lösung abgekühlt und unter Rühren in die zehnfache Menge Methanol gegossen, wobei das Polymere als feiner Niederschlag ausfiel. Das Polymerisat wurde abfiltriert und noch zweimal umgefällt. Nach Trocknen im Hochvakuum bei 80° C wurden die Polymeren untersucht.

Während die Homopolymerisation der 2-[Aziridinyl-(1)]-äthylchinone in guten Ausbeuten verlief, zeigten die Aziridinochinone 16, 27, 28, 29 keine bzw. nur eine geringe Polymerisationsneigung. Diese überraschende Tatsache steht offenbar im Einklang mit der veränderten Elektronenstruktur der Aziridin-derivate. Bereits im Kapitel 1.6. wurde an Hand von NMR-Spektren (57) die Existenz einer durch langsame Inversion am pyramidal gebundenen Stickstoff bedingten Stereoisomerie erklärt. Substituenten, die in mesomere Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Aziridinstickstoff treten, wie z. B. das Chinonsystem, führen durch Stabilisierung des planaren Übergangszustandes zu einer Senkung der Inversionsbarriere.



Die Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur IX mit der exocyclischen Doppelbindung führt zwangsläufig zu einer Abnahme der Basizität des Aziridinstickstoffs. Diese verminderte Nukleophilie des Stickstoffs wird wahrscheinlich von nicht unerheblichem Einfluß auf den Initialschritt der kationischen Polymerisation sein, der Quarternierung des Aziridinstickstoffs.

Die Aziridinverbindung 24 zeigte ebenfalls keine Polymerisationsneigung. Offenbar wird hier der Katalysator durch Reaktion an den beiden aciden OH-Gruppen abgefangen.

Die Analysen der Homopolymerisate weichen in den C-Werten zum Teil erheblich von denen der Monomeren ab. Wahrscheinlich dürfte dies in der schweren Verbrennbarkeit der Polymeren begründet sein.

Tabelle 5 : Homopolymerisate der Aziridinochinone

Monomeres	Ausb. an Polymeren (%)	Ber. Gef.	Analysen		
		C	H	N	
3a/3b	60	76.27	6.40	8.09	
		73.56	6.57	8.03	
3c	76	77.97	5.45	5.05	
		73.85	5.84	4.99	
3d	74	77.97	5.45	5.05	
		74.29	5.83	5.04	
6	78	68.31	5.38	14.94	
		65.11	5.97	12.73	
7	68	61.00	6.26	23.72	
		59.12	6.43	23.61	
16	-	-	-	-	
17	72	71.62	6.01	10.44	
		68.53	6.32	11.26	
24	-	-	-	-	
27	-	-	-	-	
28	-	-	-	-	
29	35	-	-	-	

Die IR-Spektren der Homopolymerisate zeigten im Vergleich zu den Monomeren eine geringfügige Verschiebung der Carbonylbande nach niedrigeren Wellenzahlen. Der bei der Polymerisation des öfteren beobachtete Piperazinring (64,65) als Endgruppe der Polymerenkette mit der typischen IR-Bande bei 930/cm, konnte hier nicht festgestellt werden. Dafür trat, wenn auch schwächer als bei den Monomeren, die charakteristische CH-Valenzschwingung bei ca 3070/cm auf. Es kann daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit gefolgert werden, daß als Endgruppe der Polymerenkette ein Aziridinring auftritt.

Tabelle 6 : IR-Spektren der Homopolymerisate

Monomere	Carbonylbande (cm ⁻¹)		CH-Valenzschw. (cm ⁻¹)	
	im Monom.	im Polym.	im Monom.	im Polym.
3a/3b	1664	1663	3060	3062
3c	1669	1671	3072	3070
3d	1681	1677	3060	3066
6	1672	1669	3070	3072
7	1665	1664	3062	3066
17	1670	1668	3072	3071

2.4. Vernetzende Copolymerisation

Zur Darstellung der Redoxharze sollten unlösliche begrenzt quellbare vernetzte Polymere hergestellt werden.

Als Vernetzer wurde 1.4-Bis-[2-(aziridiny1-(1))-äthyl]-benzol (66) eingesetzt. Die Darstellung erfolgte durch Addition von Aziridin in Gegenwart von metallischen Natrium an reines p-Divinylbenzol, das in einem eleganten Reinigungsverfahren aus dem Isomerengemisch der para- und meta-Verbindung über Bildung eines Cu(I)Cl-Komplexes erhalten wurde (67).

Nach dem für die Homopolymerisation durchgeführten Verfahren wurden zunächst die Monomeren 3c und 3d mit wechselndem Ge-

halt an Vernetzer copolymerisiert. Es sollte sich zeigen, bei welcher Vernetzerkonzentration mechanisch stabile Harze zu erhalten waren.

Tabelle 7 : Copolymerisation der Monomeren 3c und 3d mit dem Vernetzer 30

Harz Nr.	Molverh. von 3c/30	Molverh. von 3d/30	Gelierungszeit (Stdn.)	Beschaffenheit der Harze
1	10/1	-	24	weich ⁺
2	7/1	-	24	weich ⁺
3	4/1	-	4	hart
4	2/1	-	0.3	hart, spröde
5	-	5/1	20	weich-halbfest ⁺
6	-	3/1	3	hart

⁺Während der Copolymerisation bei 80 °C in Dioxan trat eine Eintrübung der anfangs klaren Lösung ein. Die Copolymerisate waren uneinheitlich und durch Extraktion mit Benzol wurden bis zu 50 % an Monomeren und niedermolekularen Anteilen herausgelöst.

Da der Vernetzergehalt in den Harzen 3, 4 und 6, die ausreichende mechanische Stabilität zeigten, relativ hoch lag und sich dadurch ungünstig auf die Quellungseigenschaften und damit die Anwendung der Harze auswirkt, wurde die Copolymerisation in Gegenwart des Comonomeren 2-[Aziridiny1-(1)]-äthyl-benzol (31) (39) durchgeführt. Die Ansätze lagen hier bei einem wesentlich niedrigerem Vernetzergehalt, ohne daß die mechanische Stabilität der Redoxpolymeren abnahm. Die dadurch erzielten verbesserten Quellungseigenschaften waren allerdings verbunden mit einer Abnahme der Redoxkapazität.

Tabelle 8 : Copolymerisation der Monomeren 3c und 6
mit dem Comonomeren 3l und Vernetzer 30

Harz Nr.	Molverh. v. 3c/3l/30	Molverh. v. 6/3l/30	Gelierungszeit (Std.)	Beschaffenheit der Harze
7	3/3/1	-	20	hart
8	-	3.5/2.5/1	10	hart

Die Ausbeuten der Copolymerisate wurden nach dreistündiger Extraktion mit Benzol und scharfen Trocknen der rot-braun gefärbten Harze im Hochvakuum bei 80 °C, bzw. durch Auswägen des extrahierten Gemisches aus Monomeren und niedermolekularen Anteilen bestimmt. Der Chinongehalt der Harze dürfte daher nicht exakt dem des Polymerisationsansatzes entsprechen. Die Analysen der Harze wichen in den C-Werten erheblich von den berechneten Werten ab, obwohl z.B. in den Redoxpolymeren 3, 4 und 6 unabhängig vom Molverhältnis der Monomeren zum Vernetzer die gleichen C-Werte zu erwarten waren. Die ungenügende Übereinstimmung der Analysen, die auch bereits in den Homopolymerisaten auftrat, konnte deshalb nicht als Grundlage zur Berechnung des Chinongehaltes der Harze verwendet werden.

Tabelle 9 : Analysen und Ausbeuten der Harze

Harz Nr.	Ausb. an Polymeren (%)	Ber. Analysen		
		Gef. C	H	N
3	73	77.92	6.08	6.34
		73.95	6.14	6.36
4	92	77.89	6.54	7.27
		73.98	7.06	8.48
6	85	77.91	6.25	6.68
		75.55	6.54	7.02
7	75	78.99	7.04	7.52
		72.81	7.53	8.45
8	80	72.72	6.75	13.39
		72.14	7.49	12.55

Nachdem im Kap. 2.3. festgestellt wurde, daß direkt am Chinonkern substituierte Aziridinochinone sich kationisch nicht homopolymerisieren lassen, wurde in verschiedenen Polymerisationsansätzen das Copolymerisationsverhalten des Monomeren 28 mit dem Vernetzer 30 und dem Comonomeren 31 untersucht. Die Polymerisation wurde in Benzol bei 70°C unter Zugabe von 3% DÄS durchgeführt.

Tabelle 10 : Copolymerisation des Monomeren 28 mit dem Vernetzer 30 und dem Comonomeren 31

Versuch Nr.	Molverh. von 28/30	Comonom. 31 (Mol)	Gelierungszeit (Std.n.)	Ausb. an Polym. (%)
1	1/1	-	10	60
2	2/1	-	15	57
3	3/1	-	30	55
4	4/1	-	72	48
5	2/1	1	2	50

Die Aufarbeitung der Copolymerisate zeigte, daß im wesentlichen nur Vernetzer und Comonomeres polymerisiert waren, während der Anteil des Monomeren 28 nur sehr gering war. Bei der Extraktion der Harze wurde nur das Monomere herausgelöst. Aus der Polymerisationsausbeute im Versuch 1 läßt sich für das Copolymerisat ein Molverhältnis von 1/5 (Monomeres/Vernetzer) errechnen. Mit Zunahme der Monomerenkonzentration im Polymerisationsansatz nimmt zwar der Anteil an Monomeren zu, aber bereits im Versuch 3 tritt während der Polymerisation eine Eintrübung des Gels ein und die Harze werden uneinheitlich. Im Versuch 5 war der Anteil des Monomeren im Copolymerisat nur ca 10 % der eingesetzten Ausgangsmenge.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe zeigen offenbar, daß sich die Polymerisierbarkeit und die Copolymerisationsparameter der hier eingesetzten Aziridinderivate so stark unterscheiden,

daß im wesentlichen nur die alkylsubstituierten Aziridine polymerisieren.

Die Auswertung der IR-Spektren der Harze 3-8 ergab analog zu den Homopolymerisaten, daß wiederum keine Bande bei 930/cm (Piperazinring) auftrat, dafür aber eine Bande für die CH-Valenzschwingung bei 3070/cm (Aziridinring). Gleichzeitig wurde mit zunehmender Verdünnung des Monomeren in der Polymerenkette eine geringfügige Verschiebung der Carbonylbande nach niedrigeren Wellenzahlen beobachtet.

Tabelle 11 : Vergleich der C=O-Valenzschwingung im Monomeren und in den Harzen

	Monom. 3c	Harz 3	Harz 4	Harz 7
$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	1669	1666	1665	1664

3. Untersuchung der dargestellten Redoxharze

Zur Charakterisierung der Redoxharze wurden die in 2.4. dargestellten Copolymerisate lufttrocken gemahlen und für die weiteren Untersuchungen die Siebfraktion 0.1-0.2 mm ausgewählt. Hierauf wurden die Harze drei Redoxcyclen unterworfen, d.h. dreimal reduziert und oxydiert, um noch vorhandene niedermolekulare Anteile herauszulösen. An den so einheitlich vorbehandelten Redoxharzen wurden der theoretische Chinongehalt durch quantitative IR-Analyse, das Quellverhalten, die Redoxkapazität, die chemische Stabilität und das Redoxnormalpotential bestimmt.

3.1. Quantitative IR-Analyse der Redoxharze

Da die ungenauen Analysenwerte der Harze nicht zur Berechnung des theoretischen Chinongehalts der Copolymeren herangezogen

werden konnten, wurde zu ihrer Bestimmung die quantitative Auswertung der IR-Spektren durchgeführt (68,69).

Gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist die Extinktion E bei einer bestimmten Wellenzahl proportional der Konzentration und der Dicke der absorbierenden Schicht.

$$E(\nu) = \log \frac{I_0(\nu)}{I_d(\nu)} = k(\nu) \cdot c \cdot d$$

Ein durch ein Gemisch von n Komponenten hindurchtretender Strahl wird in verschiedenem Maße von den einzelnen Komponenten absorbiert. Die resultierende Extinktion setzt sich dabei additiv aus den Anteilen der verschiedenen Komponenten zusammen. Für die Gesamtextinktion läßt sich der folgende Ausdruck formulieren,

$$E(\nu) = \log \frac{I_0(\nu)}{I_d(\nu)} = \sum_{i=1}^{i=n} k_i(\nu) \cdot c_i \cdot d$$

worin $k_i(\nu)$ die molaren Extinktionskoeffizienten der einzelnen Komponenten i für die Wellenzahl ν sind.

Für die quantitative Analyse von Proben, die sich nicht in reproduzierbarer Weise herstellen lassen (Proben jeweils gleicher und bekannter Schichtdicke), z.B. Filme, Preßlinge oder Suspensionen, ist es vorteilhafter über die Messung einer gemeinsamen Absorptionsbande die indirekte Messung der Schichtdicke anzuwenden. Dies ist aber nur dann möglich, wenn alle Komponenten eine gemeinsame Bande mit dem gleichen Extinktionskoeffizienten besitzen. Ist dies nicht der Fall, so kann jeder Probe eine definierte konstante Menge c_s eines sogenannten inneren Standards zugesetzt werden, der eine spezifische Absorptionsbande besitzt, bei der keine andere Komponente absorbiert. Für die weitere Berechnung wurde das Grundlinienverfahren (69,70) herangezogen. Man legt dabei durch die Absorptionskurve in definierter Weise eine Gerade -die Grundlinie-. Für den Punkt A, der der Wellenzahl des Absorpti-

onsmaximums der zu bestimmenden Komponente entspricht, muß die Bedingung gelten, daß durch ihn die Absorptionskurve hindurchgeht, wenn die Konzentration der Komponenten gleich Null ist.

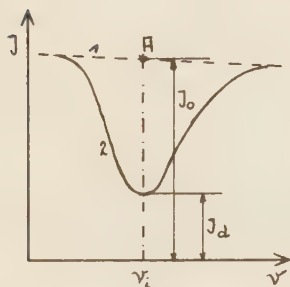


Abb. 6 : Grundlinienverfahren

- 1 Grundlinie
- 2 Absorptionskurve
- I Strahlungsintensitäten

Für die Extinktion der Absorptionsbande des inneren Standards gilt die Beziehung :

$$E(\nu_s) = \log \frac{I_o(\nu_s)}{I_d(\nu_s)} = k(\nu_s) c_s d$$

Für die Extinktion der Absorptionsbande der Chinonkomponente im Copolymerisat gilt analog :

$$E(\nu_1) = \log \frac{I_o(\nu_1)}{I_d(\nu_1)} = k(\nu_1) c_1 d$$

Der Quotient beider Gleichungen

$$\frac{E(\nu_1)}{E(\nu_s)} = \frac{k(\nu_1) c_1 d}{k(\nu_s) c_s d}$$

ist bereits nicht mehr eine Funktion der Schichtdicke der Analysenprobe. Der letzte Ausdruck läßt sich noch wie folgt vereinfachen :

$$\log \frac{I_d(\nu_s)}{I_d(\nu_1)} = \log \frac{I_o(\nu_s)}{I_o(\nu_1)} + K(\nu_s, \nu_1) \frac{c_1}{c_s}$$

Für die Auswertung genügt es also die Absorptionswerte $I_d(\nu_s)$ und $I_d(\nu_1)$ zu messen, während der Wert $\log I_o(\nu_s)/I_o(\nu_1)$ sich innerhalb der Meßreihe nicht ändert und daher nur einmal zu berechnen ist. Da die Konzentration c_s des inneren Standards konstant gehalten wird, kann sie in die Konstante K mit einbezogen werden.

Nach S.E.Wiberley et al. (68) müssen für die Anwendung eines inneren Standards mehrere Bedingungen erfüllt sein : ein einfaches Spektrum mit wenigen scharfen Banden, Wärmeresistenz, nicht übermäßige Aufnahme von Feuchtigkeit, leichtes Zerreiben zu kleinen Teilchen, ungiftig und durchsichtige Preßlinge liefernd.

Tabelle 12 : Charakteristische Wellenzahlen einiger wichtiger innerer Standards (70)

Substanz	Wellenzahl (cm ⁻¹)
Kaliumrhodanid	2100
Kaliumcyanoferat-(III)	2100
D,L-Alanin	851
Kaliumcarbonat	875
Naphthalin	780

Besonders empfehlen die Autoren als inneren Standard Kaliumrhodanid, das nach etwa fünf Minuten langem Zermahlen eine konstante Absorptionsbande liefert, während z.B. beim Kaliumcyanoferat-(III) die Absorptionsintensität von der Verreibungsdauer abhängig ist.

Die Konzentration des inneren Standards und der zu analysierenden Substanz muß so gewählt werden, daß die Absorption der zu messenden Banden im Bereich 30-70 % liegt, in dem das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt.

Zur Bestimmung des Chinongehaltes der Harze wurden einer Grundmischung von Kaliumbromid und 0.2 Gew. % Kaliumrhodanid wechselnde Konzentrationen an Aziridinochinon (0.04-0.2%) zugesetzt.

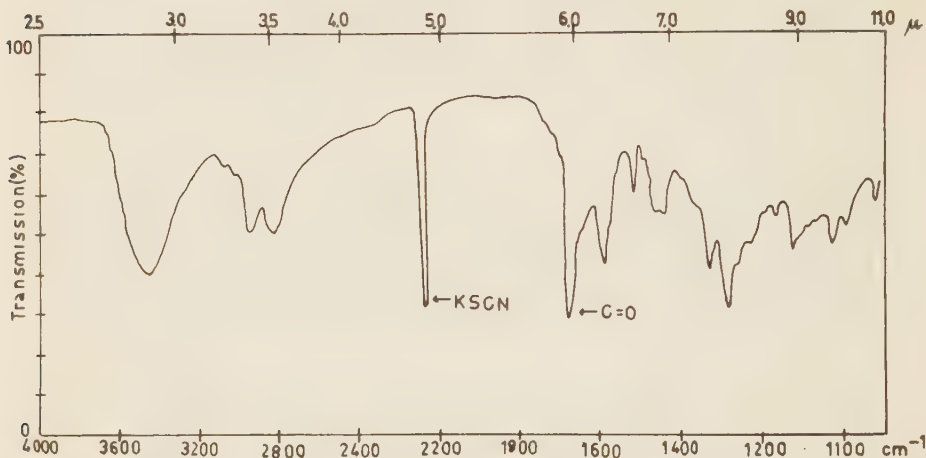


Abb. 7 : IR-Spektrum vom Harz 4 in Kaliumbromid mit 0.2 Gew. % Kaliumrhodanid

Nach Auswertung der IR-Spektren und Berechnung der Extinktionen der Carbonylbande (ν_{CO} : 1665/cm) und Rhodanidbande (ν_{CNS} : 2100/cm) wurde durch Auftragen des Extinktionsverhältnisses in Abhängigkeit von der Konzentration des Aziridinochinons eine Eichkurve aufgenommen.

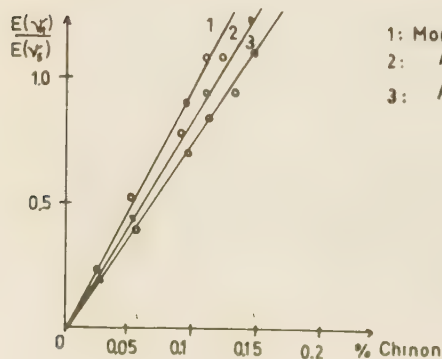


Abb. 8 : Eichkurven zur Bestimmung des Chinongehalts im Polymeren

Um die Reproduzierbarkeit des Meßverfahrens zu prüfen, wurde eine Probe gleichen Chinongehalts mehrmals vermessen. Die Meßgenauigkeit lag bei etwa 4%.

An Hand der Eichkurven wurden anschließend die Analysen der Harze durchgeführt. Die dabei erhaltenen Werte zeigten gute Uebereinstimmung mit dem aus dem Polymerisationsansatz errechneten Chinongehalt der Copolymerisate.

Tabelle 13 : Chinongehalt der Harze

Harz Nr.	Chinongehalt (mAequ/g)	
	Exp. ⁺	Ber. ⁺⁺
3	5.79	6.04
4	5.04	5.19
6	5.48	5.72
7	3.97	4.03
8	4.38	4.46

⁺Berechnet aus der quantitativen IR-Analyse

⁺⁺Berechnet aus dem Polymerisationsansatz

3.2. Quellungseigenschaften der Harze

Für die Anwendung von Redoxharzen muß eine genügende Reaktionsgeschwindigkeit für die Gleichgewichtseinstellung des Redoxvorganges gefordert werden. Sie ist abhängig von der Geschwindigkeit mit der die reduzierenden bzw. oxydierenden Stoffe in das Harzkorn hineindiffundieren, das wiederum setzt eine ausreichende Quellung des Harzes voraus. Zu diesem Zweck mußten bisher Redoxharze auf der Basis des Anthrachinonsystems (14,15) infolge ihres hydrophoben Charakters durch nachträgliche Einführung hydrophiler Gruppen in Wasser quellbar gemacht werden. Auf diese Modifizierung wurde in den Aziridinanthrachinonharzen verzichtet, da in den hier vorliegenden tertiären Aminogruppen eine genügende Quellung zu erwarten war. Die nachfolgenden Quellungsmessungen sollten hierüber Aufschluß

geben. Die Schüttvolumina wurden nach dem Verfahren von G.Manecke und H.Heller (71) mit Pufferlösungen im pH-Bereich 2-8 bei einer Ionenstärke von 0.5 bestimmt.

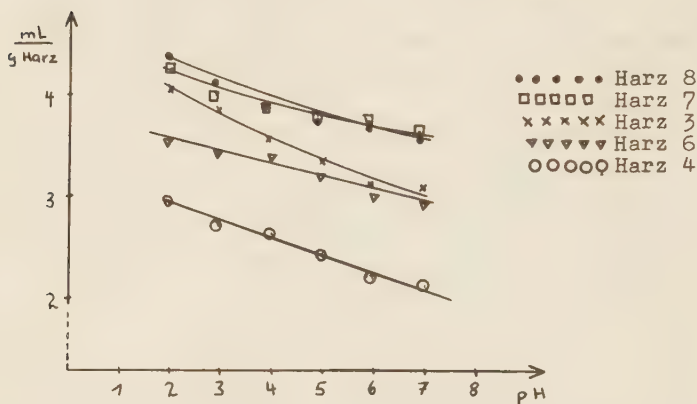


Abb. 9 : Schüttvolumina in Abhängigkeit vom pH

Die Aziridinoanthrachinonharze sind schwach basische Ionenaustauscher, die infolge der tertiären Aminogruppen bei hohen pH-Werten teilweise oder fast vollständig undissoziiert vorliegen und damit ihre osmotische Wirksamkeit weitgehend verlieren. Mit Erniedrigung des pH-Wertes nimmt die Dissoziation der hydrophilen Gruppen zu und die Anzahl der osmotisch aktiven Teilchen im Austauscher wächst, d.h. das Harz quillt auf. Abb. 9 zeigt für die Harze nur eine geringe Abhängigkeit der Quellbarkeit vom pH-Wert. Dieser Effekt ist für eine praktische Anwendung der Redoxharze in Austauschersäulen von Vorteil. Ein Vergleich der Harze 3, 4 und 7 zeigt, daß mit Zunahme des Vernetzergehaltes die Quellbarkeit etwas zurückgeht. Die gemessenen Schüttvolumina in der Größenordnung von 3-4 ml/g trockenes Harz rechtfertigen die zu Beginn gemachte Aussage auf die Einführung weiterer hydrophiler Gruppen in das Harz zu verzichten.

In der reduzierten Form tragen die Harze zwei hydrophile Gruppen, die sehr schwach saure Hydrochinongruppe neben der ter-

tiären Aminogruppe. Es liegt also ein amphotärer Ionenaustauscher vor. Wegen der extremen Sauerstoffempfindlichkeit ist eine genaue Quellungsbestimmung nicht möglich. Das bei pH 2 vermessene Harz 3 zeigt in etwa den gleichen Quellungswert wie in der oxydierten Form. Die osmotische Wirksamkeit resultiert im wesentlichen von den tertiären Aminogruppen, während die schwach sauren OH-Gruppen nahezu undissoziiert vorliegen.

3.3. Redoxkapazität und chemische Stabilität

Mit dem Ziel dieser Arbeit chemisch beständige Redoxharze von hoher Redoxkapazität herzustellen, die den Anforderungen für einen praktischen Einsatz genügen, wurden die Copolymerisate auf ihre quantitativen Redox Eigenschaften hin untersucht. Ein Maß für die Redox Eigenschaft eines Harzes stellt die Redoxkapazität dar, die die Anzahl der Redoxäquivalente pro Gramm trocknes Harz angibt. Ein Vergleich mit dem durch quantitative IR-Analyse bestimmten Chinongehalt der Redoxpolymeren sollte Aufschluß geben über das Ausmaß des Redoxumsatzes. Zur Bestimmung der Redoxkapazität wurden die Harze zunächst in einer abgeschlossenen Apparatur unter Stickstoff in 1n KOH mit NaBH_4 reduziert, wobei sich die rotbraunen Harzkörner (oxydierte Form) allmählich dunkelrot färbten (reduzierte Form). Zur Zerstörung des überschüssigen Borhydrids wurde die Harzprobe mit Schwefelsäure versetzt. Die anschließende Oxydation erfolgte in 0.1 m Fe(III) -Lösung und der Gehalt an Fe^{2+} wurde manganometrisch bestimmt. Die hohe Sauerstoffempfindlichkeit der reduzierten Harze und die sehr langsame Gleichgewichtseinstellung bei der Oxydation setzten einen peinlichsten Sauerstoffausschluß voraus, was die Meßmethode äußerst schwierig gestaltet und der Meßgenauigkeit Grenzen setzt. Während die Reduktion der Harze mit überschüssigem NaBH_4 äußerst rasch verläuft, da die Harzkörner infolge der Bildung des Dianions des Hydrochinons etwas aufquellen und das Reduktionsmittel schneller in das Harzinnere hineindiffundieren kann, erfolgt die Oxydation sehr langsam. Hierbei schrumpft das Harzkorn zusammen, und zwar von außen nach innen, so daß die Diffusionsgeschwindigkeit der oxydierenden gelösten Stoffe

in der Austauscherphase herabgesetzt wird. Infolge dieser geringen Reaktionsgeschwindigkeit konnte kein dynamisches Meßverfahren für die Redoxkapazitätsbestimmung, d.h. kontinuierliche Beschickung der reduzierten Harze in einer Austauschersäule mit der Oxydationslösung, angewendet werden, sondern es mußte statisch gearbeitet werden, indem von Zeit zu Zeit das Oxydationsmittel erneuert wurde. Die erhaltenen Meßergebnisse nach 24stündiger Oxydation in Fe(III)-Lösung waren zunächst sehr unbefriedigend. Die Austauscherkapazitäten lagen nur bei 10-20% des theoretisch zu erwartenden Chinongehalts. Selbst eine Oxydation über einen Gesamtzeitraum von 40 Tagen ergab nur wenig darüber liegende Werte. Erst durch eine Erhöhung der Temperatur während der Oxydation auf 40° C konnten befriedigende Ergebnisse erzielt werden. So lagen die Austauscherkapazitäten nach einigen Stdn. bei 60-70% und nach 50 Tagen bei 80-90%.

Tabelle 14 : Redoxkapazitäten der Harze

Harz Nr.	Redoxkapazität (mAequ/g)		
	Ber. ⁺	Ber. ⁺⁺	Gef. ⁺⁺⁺
3	6.04	5.79	5.31
4	5.19	5.04	4.32
6	5.72	5.48	5.12
7	4.03	3.97	3.61
8	4.46	4.38	4.10

⁺Berechnet auf Grund des Monomerenverhältnisses im Polymerisationsansatz.

⁺⁺Berechnet an Hand der quantitativen IR-Analyse

⁺⁺⁺Bezogen auf eine Oxydationsdauer von 50 Tagen bei 40° C

Unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten bei der Meßmethode war die Reproduzierbarkeit der Kapazitätswerte gut. Nach drei Redoxcyclen lag der Kapazitätsabfall bei ca 3%, was für eine befriedigende chemische Beständigkeit der Harze gegenüber 0.1 m Fe(III)-Lösung bei 40° C spricht. Die Stabilität der Harze

kann in etwa verglichen werden mit der der sulfonierten Poly-(2-vinylanthrachinon)-Harze (14). Offenbar ist der Einbau einer C-N-Bindung in die Polymerenkette von nicht so entscheidenden Nachteil wie nach Abschätzung der Bindungsenergie zu erwarten wär. Außerdem wird das Fehlen tertiärer C-Atome in der Hauptkette, die bevorzugter Angriffspunkt der Oxydation sind, eine Erhöhung der chemischen Beständigkeit mitsichbringen. Der geringfügige Abbau der Harze nach jedem Redoxcyclus kann bei der Reduktion im alkalischen Medium, bei der sich geringe Mengen an niedermolekularen Anteilen als rote Küpe herauslösen, beobachtet werden. Sehr rasch erfolgt die Zersetzung der Harze in Dioxan mit Wasserstoffperoxyd. Wahrscheinlich wird hier der Angriff an den zum Stickstoffatom benachbarten primären C-Atomen erfolgen, mit anschließender Spaltung der C-N-Bindung.

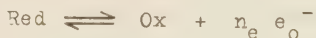
Die im Gegensatz zu den sulfonierten Poly (2-vinylanthrachinon)-Harzen vergleichsweise sehr langsame Gleichgewichtseinstellung bei der Oxydation der reduzierten Harze ist auf den ersten Blick nicht ganz einzusehen, da die Quellbarkeiten in saurer Lösung nur geringfügig voneinander abweichen. Die sulfonierten Anthrachinonharze in der reduzierten Form liegen als Kationenaustauscher vor, die in saurer Lösung mit H_3O^+ -Ionen beladen sind. Bei Berührung mit dem Oxydationsmittel-Fe(III)-Lösung- spielt sich ein Ionenaustausch ab, es stellt sich ein Ionenaustauschgleichgewicht ein. Zur Erhaltung der Elektroneutralität wird jeweils ein Äquivalent H_3O^+ durch ein Äquivalent Fe^{3+} ersetzt. Diesem rein stöchiometrischen Austauschvorgang können sich allerdings auch Adsorptionserscheinungen überlagern. Unter völlig anderen Bedingungen erfolgt die Diffusion der Fe^{3+} -Ionen bei den reduzierten Aziridinoanthrachinonharzen in die Austauschphase. In saurer Lösung liegen die Harze als Anionenaustauscher vor. Hier wird die Aufnahme der Fe^{3+} -Ionen infolge der Donnan-Verteilung zurückgedrängt. Der Elektrolytausschluß von der Austauschphase wird um so weitgehender sein, je geringer die Konzentration der Lösung und je höher die Konzentration der Ammoniumionen in den Redoxharzen ist. Der Vergleich der beiden Harze macht

deutlich, daß die Konzentration der Fe^{3+} -Ionen in der Austauschphase der Aziridinoanthrachinonharze wesentlich niedriger sein muß als in den sulfonierten Poly (2-vinylanthrachinon)-Harzen. Durch Erhöhung der Temperatur während der Oxydation konnte die Reaktion erheblich beschleunigt werden.

Einen ähnlichen Effekt beobachteten K. A. Kun und R. Kunin (72) bei der Untersuchung einer Reihe von Hydrochinon-Chinon-Redoxpolymeren auf stark und schwach vernetzten Makronetz-Styrol-divinylbenzol-Matrizen auf ihre Redox Eigenschaften. So stellten sie fest, daß die sulfonierten Redoxpolymeren im Gegensatz zu den aminierten bei vergleichbarer Ionenaustauscherkapazität sich durch eine wesentlich größere nutzbare Redoxkapazität und Reaktionsgeschwindigkeit auszeichneten.

3.4. Potentiometrische Titration

Das Redoxpotential eines in wäßriger Lösung vorliegenden reversiblen korrespondierenden Redoxpaares



kann mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung theoretisch berechnet werden, wenn sein Normalpotential, die Aktivitäten der Reaktanten und die Temperatur bekannt sind.

$$E = E_o + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

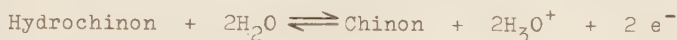
Für das Normalpotential läßt sich nicht ihr absoluter Wert angeben, sondern nur ihre relative Größe in Bezug auf das Normalpotential eines Standardsystems. Als solches wurde das Redoxpaar $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$ gewählt (73).



und dessen Normalpotential als Null festgelegt.

Will man das Einzelpotential eines unbekannten Halbelementes

ermitteln, so kombiniert man dieses mit einem zweiten Halbelement-einem Bezugssystem von konstantem Redoxpotential (Wasserstoffelektrode, Kalomelektrode)-zu einem galvanischen Element und mißt die elektromotorische Kraft (EMK) der Meßkette. Das Einzelpotential des folgenden organischen reversiblen Redoxsystem



ist wie folgt definiert :

$$E = E_0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a_{\text{Ch}}}{a_{\text{ChH}_2}} + \frac{RT}{n_e F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2$$

Es läßt sich, wie in dieser Arbeit durchgeführt wurde, gegen eine gesättigte Kalomelektrode mit einem Potential von 244.4 mV bei 20°C bestimmen (74).

Von merklichen Einfluß auf das Redoxpotential ist die unterschiedliche Substitution am Chinonsystem. Stark ungesättigte Gruppen und Halogenatome, die stark elektronenanziehend wirken, erhöhen das Redoxpotential im Vergleich zum unsubstituierten Chinon, während elektronenabstoßende Substituenten die Elektronenaffinität vermindern und zu einer Herabsetzung des Potentials führen.

Die Redoxpotentiale der Aziridinochinone vom Anthrachinon- bzw. Pyrazolonaphthochinonsystem, die bei ungefähr 150mV zu erwarten waren, konnten nur reduktiv mit starken Reduktionsmitteln titriert werden, um deutlich ausgeprägte Titrationskurven zu erhalten. Die Titration erfolgte in Eisessig/Wasser (1:1) mit 0.04n Ti^{3+} -Lösung. Die Potentiale stellten sich bereits nach wenigen Minuten auf einen konstanten Gleichgewichtswert ein. Aus den sich durch Auswertung der Titrationskurven ergebenden Mittelpunktspotentialen konnten durch Umrechnung des Terms $\frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] = -58.2 \cdot \text{pH} [\text{mV}]$ auf pH=0 die entsprechenden Normalpotentiale für 20°C ermittelt werden.

Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die Standardredoxpotentiale und Indexpotentiale der Aziridinochinone im

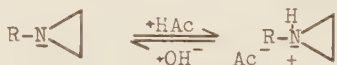
Vergleich mit einigen Vinylchinonen.

Tabelle 15 : Standard-Redoxpotentiale, Indexpotentiale und Carbonylfrequenzen von Aziridino- und Vinylchinonen

Substanz	Standard-Redox- potential (20° C) E_0 (mV)	Indexpotential (mV)		C=O-Frequenz (cm^{-1})
		$E_{50-25ox}$	$E_{75-50ox}$	
3c	113	14	16	1669
3d	143	14.5	17	1681
3a/3b	103	15	15	1664
6	129	15	16	1672
7	112	14	14.5	1665
8b	115	16	15	1671
9	141	15	16	1683
16	210	14.5	16	1672
17	222	15	15	1670
2c	104	—	—	1676
2d	146	—	—	1682
4c	120	—	—	1671

Die Einführung eines Aziridinringes in die Vinylgruppe führt bei allen Redoxmonomeren bis auf das 2-Vinylnthrachinon zu einer geringfügigen Zunahme des Redoxpotentials, da der mesomere Effekt des Substituenten verringert wird. Gleichzeitig erkennt man aus den geringen Potentialunterschieden zwischen den Aziridinochinonen und ihren Derivaten, die noch innerhalb der Meßfehler liegen, daß die Wechselwirkung des Aziridinringes bzw. der tertiären Aminogruppe über die Äthylenbrücke mit dem Chinonsystem gering sein muß. Im Vergleich zum unsubstituierten Anthrachinon (E_0 : 133 mV) tritt eine Verringerung des Redoxpotentials ein. Anders liegen die Verhältnisse bei den Verbindungen 16 und 17, bei denen die Aziridinogruppe direkt am Chinonkern substituiert ist. Hier ist die Potentialänderung infolge der mesomeren Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem Chinosystem vergleichsweise mit dem unsubstituierten Naphthochinon (E_0 : 471 mV) sehr beträchtlich.

Unter den Bedingungen der Redoxtitration liegen die Redoxmonomeren nicht in der freien Iminform, sondern in der Aziridinium-Ionenform vor. Nach Zugabe von NaOH zur Titrationslösung und Extrahieren mit Chloroform konnte das Monomere wieder zurückgehalten werden.



Offenbar reicht hier die Nukleophilie des Acetatanions nicht aus, um nach Protonierung die polarisierte C-N-Bindung zu spalten.

Die Redoxtitration der Verbindung 24 mit Fe^{3+} - bzw. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung führt zu keinem Erfolg. Es stellten sich während der Titration keine konstanten Gleichgewichtspotentiale ein. Offenbar tritt unter diesen Bedingungen eine irreversible Oxydation ein.

Die potentiometrische Titration der Redoxharze bietet vergleichsweise mit den entsprechenden Monomeren erheblich größere praktische Schwierigkeiten, die resultieren in der großen Sauerstoffempfindlichkeit der reduzierten Harze und der sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung. Das Redoxpotential eines Redoxharzes kann nicht direkt gemessen werden, da das Harz nicht unmittelbar Elektronen an der Elektrode aufnehmen bzw. an sie abgeben kann. Statt dessen kann das Redoxpotential eines gelösten Redoxsystems bestimmt werden, das sich mit dem Redoxharz im Gleichgewicht befindet. Die Aufnahme von Potentialkurven führt nur dann zu zuverlässigen Werten, wenn der Lösung ein weiteres lösliches Redoxpaar als Vermittler zugesetzt wird, das etwa das gleiche Potential wie das Harz besitzt. Aufgabe des Mediators ist es das Redoxpotential zu stabilisieren.

Da die gewöhnlichen Reduktionsmittel im Verlauf der langen Einstellzeiten während der potentiometrischen Titration ihren Titer allmählich verändern, wurden die Harze oxydativ in Gegenwart des Redoxmonomeren als Potentialvermittler titriert.

Dazu wurden Harzproben (0.5 mÄqu.) zunächst mit NaBH_4 quantitativ reduziert und nach Zerstörung des überschüssigen Borhydrids mit 1n Schwefelsäure mit Ce^{4+} -Lösung bei einem pH=1 titriert. Da die Gleichgewichtseinstellung so außerordentlich langsam erfolgte, wurde auf die Aufnahme einer Potentialkurve verzichtet und die Mittelpunktspotentiale der Harze bei 40 °C durch Halboxydation (50 %ige Oxydation) einer genau eingewogenen Harzprobe ermittelt. Die Genauigkeit der Messungen lag bei ± 5 mV. Durch Messung des pH-Wertes mit der Glaselektrode nach Beendigung der Titration und Umrechnung auf pH=0, wurden die scheinbaren Standard-Redoxpotentiale ermittelt. Die Einstellzeiten betrugen je nach Harz 10-15 Tage. Allerdings war auch dann noch kein Gleichgewichtszustand erreicht, aber die Änderung des Potentials betrug nur ± 2 mV je Tag.

Tabelle 16 : Mittelpunktspotentiale und scheinbare Standard-Redoxpotentiale der Harze

Harz Nr.	Mittelpunkts- potential (40° C) E'_m (mV)	Scheinbares Standard-Redox- potential (40° C) E'_o (mV)	ν_{CO} (cm^{-1})
3	73.0	142.1	1667
6	95.0	164.2	1677
7	59.0	131.0	1665
8	83.0	149.1	1668

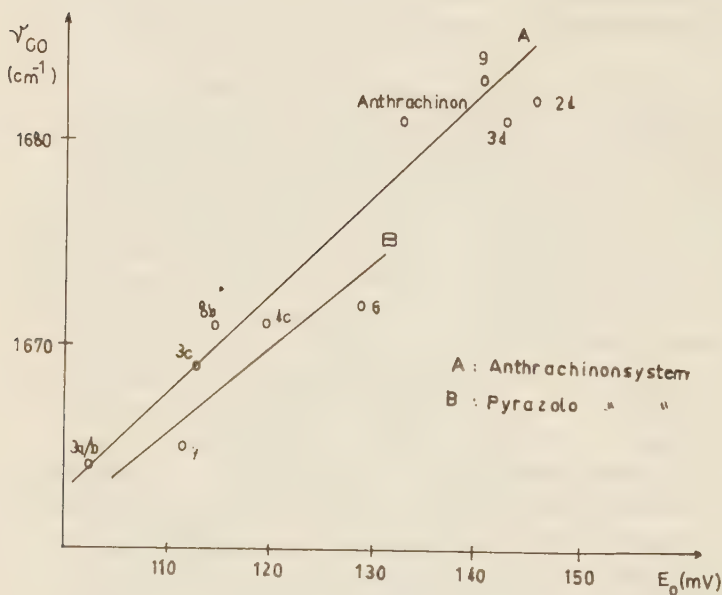
Die bisher in der Literatur beschriebenen Harze zeigten in allen Fällen ein abweichendes Redoxverhalten von den entsprechenden Monomeren. So lagen die Indexpotentiale etwas höher, d.h. die Potentialkurven verliefen steiler, andererseits beobachtete man oft eine beträchtliche Erhöhung der Redoxpotentiale. An Modellverbindungen (75-77) wurden Ansätze gemacht das unterschiedliche Verhalten der Monomeren und Harze zu klären.

Ein Vergleich der Harze 3 und 7 zeigt, daß mit Abnahme der Redoxkapazität, d.h. bei größerer Verdünnung des Redoxsystems in der Polymerenkette, eine Erniedrigung des Redoxpotentials eintritt. Dieser Effekt läßt sich zurückführen auf eine gegenseitige Wechselwirkung der Chinonsysteme in der Polymerenkette, die mit zunehmender Chinonkonzentration größer wird.

Die von M. L. Josien et al. (78) aufgefundene lineare Beziehung zwischen dem Normalpotential der Chinone und der Carbonylfrequenz der Chinonbande konnte sowohl für die Monomerenreihe als auch für die Redoxharze bestätigt werden. Untersuchungen auf diesem Gebiet (79) zeigten, daß elektronenliefernde Substituenten den ionischen Charakter der C=O-Bindung (Polarisierung) vermindern und dadurch die Carbonylfrequenzen nach niedrigeren Werten verschieben. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verminderung der Bindungsordnung und damit des Redoxpotentials. Da sowohl die Lage der Carbonylbande als auch das Redoxpotential substituierter Chinone von der Elektronendichte-Verteilung abhängen, gilt die lineare Beziehung nur für eine Reaktionsreihe, deren Verbindungen keine wesentlich unterschiedliche Elektronenverteilung aufweisen. Für die in Eisessig/Wasser (1:1) gemessenen Redoxpotentiale und die Carbonylfrequenzen der Aziridinoanthrachinone und -pyrazolochinone wurde in guter Übereinstimmung mit obiger Beziehung eine lineare Abhängigkeit gefunden. Allerdings war es oft schwierig, infolge der Aufspaltung einiger Chinonbanden die richtige Zuordnung zu treffen.

Für das Anthrachinon- und Pyrazolochinonsystem wurden infolge ihrer etwas unterschiedlichen Elektronendichte-Verteilung geringfügig voneinander abweichende Geraden gefunden.

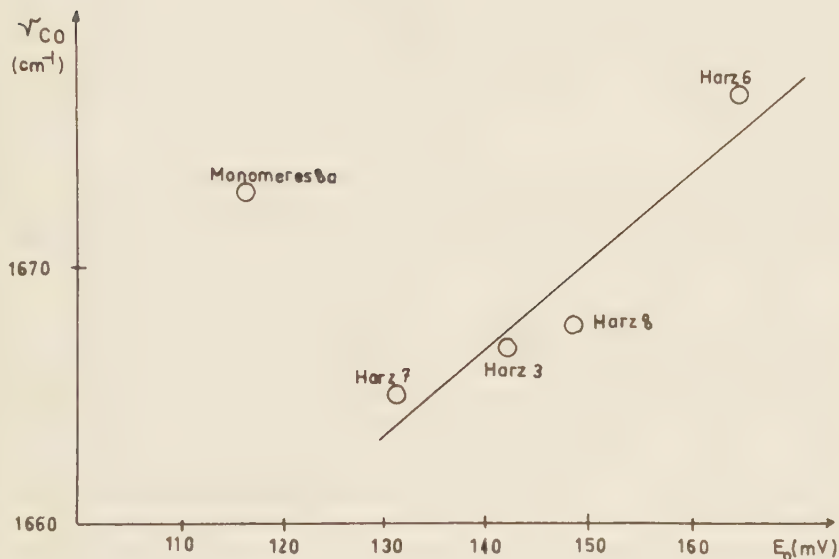
Abb. 10 : Abhängigkeit der C=O Schwingungsfrequenz (KBr)
vom Redoxpotential der Aziridinochinone



Ein Vergleich der Chinonbande der vernetzten Redoxharze und Homopolymerisate zeigt, daß sich mit zunehmender Verdünnung des Redoxsystems entlang der Polymerenkette die Carbonylfrequenzen nach niedrigerem Feld verschieben (siehe Tab. 6 und 11). 1-Aziridino-anthrachinon 3c liegt bei etwas niedrigerer Wellenzahl (1669/ cm) als sein Homopolymerisat (1671/ cm), während das Harz 7 mit der niedrigsten Redoxkapazität eine Chinonbande bei 1664/ cm) aufweist. Harz 6 zeigt gegenüber seinem Monomeren 3d eine Wellenzahlerniedrigung von 4/ cm . Der Zusammenhang der C=O-Valenzschwingung mit dem Redoxpotential der Harze steht in guter Übereinstimmung zu der von M.-L. Josien (78) aufgefundenen Beziehung. Es konnte jedoch das entsprechende Monomere, dessen Redoxpotential auch in wäßriger Lösung gemessen wurde, hier nicht eingefügt werden. Das Ammoniumsalz 8a, das in Wasser

löslich war, ergab ein Redoxpotential von 116 mV für 20 °C, die Carbonylbande lag bei 1673/cm. Dieses Wertpaar liegt außerhalb der linearen Beziehung.

Abb. 11 : Beziehung zwischen der C=O-Valenschwingung und dem Redoxpotential der Harze



3.5. Diskussion der Ergebnisse

Aziridinoanthrachinone und -pyrazolochinone lassen sich in guter Ausbeute kationisch homopolymerisieren und mit 1,4-Bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-benzol copolymerisieren. Die Redoxharze zeigen gute Quellbarkeit in wässriger Lösung, ausreichende Redoxkapazität und chemische Stabilität. Die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung ist verglichen mit den Poly (2-vinylanthrachinon)-Harzen etwas niedriger, so daß für die Anwendung der Harze in Austauschersäulen höhere Tempera-

turen angewendet werden müssen.

Es läßt sich erwarten, daß durch Variation der Polymerisationsbedingungen und Verwendung der bifunktionellen Aziridinochinone als Vernetzer Redoxharze mit noch besseren Redoxeigenschaften als die der untersuchten darzustellen sind.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrographen 237, die NMR-Spektren in CDCl_3 (TMS als innerer Standard) mit einem Varian A-60A-Gerät und die Massenspektren mit einem Varian M-66-Gerät aufgenommen.

Die Beschreibung der Versuche erfolgte nach der im Theoretischen Teil angegebenen Reihenfolge.

Die Umsetzungen mit Aziridin wurden immer in frisch destillierten wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Reinheit der dargestellten Verbindungen wurde in jedem Fall durch Dünnschichtchromatographie überprüft.

Für die Aufnahme der IR-Spektren gilt mein Dank Frau E. Sommer und Herrn R. Klein, für die Massenspektren Fräulein U. Meyer. Herrn Prof. Dr. D. Rewicki und Fräulein S. Heidolph sei für die Diskussion und Aufnahme der NMR-Spektren gedankt.

2. Darstellung von Hexatrien-(1.3.5)

Die Darstellung erfolgte nach einer Methode von J. Hwa et al. (48).

60g (1.1 Mol) 1.5-Hexadien-3-ol (49) wurden im Zeitraum von 3 Stdn. unter Kühlung bei 10-15 °C zu 69 g (0.25 Mol) Phosphortribromid, das 3 Tropfen einer 48 %igen HBr-Lösung enthält, zuge tropft. Nach Stehenlassen der Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemp. wird die organische Phase abgetrennt, gewaschen mit Wasser und 5 %iger Bicarbonat-Lösung, und über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet. Die Rohausbeute des Isomerengemisches aus 1-Brom-2.5-hexadien und 3-Brom-1.5-hexadien beträgt 90 g. Zur Reinigung wird das Öl über eine Kolonne, gefüllt mit Raschingringen, fraktioniert destilliert. Nach Abfangen eines Vorlaufes geht die Hauptfraktion bei 50-70 °C (35 mm).
Ausbeute : 30 g (60 %)

Eine Lösung von 31 g (0.22 Mol) Benzyldimethylamin, 0.2 g tert. Butylbrenzcatechin und 30 g (0.21 Mol) der Brom-hexadien-Mischung in trockenem Toluol (330 ml) wird unter Stickstoff 3 Stdn. auf 55 °C erwärmt. Nach Stehenlassen bei Raumtemp. kristallisiert das Benzyldimethyl-2.5-hexadienylammoniumbromid aus.

Ausbeute: 33.2 g (56 %) Schmp.: 124-125 °C

Das tertiäre Ammoniumsalz wird in 130 ml dest. Wasser gelöst und einer siedenden wäßrigen NaOH-Lösung (32 g NaOH in 160 ml Wasser) während eines Zeitraumes von 3 Stdn. zugetropft. Das cis/trans-Isomerengemisch von Hexatrien-(1.3.5) geht azeotrop über und wird in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Das Destillat wird mit 2 n HCl und anschließend mit Wasser gewaschen, die organische Phase abgetrennt und destilliert.

Ausbeute: 8.7 g (58 %) Sdp. 82 °C n_D^{25} : 1.5073

3. Darstellung von Vinylldiazomethan

Die Darstellung erfolgte nach einer Methode von D.W. Adamson et al. (47), abgewandelt nach (51).

a) N-Nitroso-N-allylaminoisobutylmethylketon (80)

Unter Eiskühlung werden einer Lösung von 150.8 ml Allylamin in 196 ml Wasser in einem 2-Liter Dreihalskolben, versehen mit Rührer und Thermometer, 224 ml Mesityloxyd so langsam zugetropft, daß die Innentemp. unter 20 °C bleibt. Anschließend wird noch 30 Min. bei Raumtemp. gerührt. Unter Eis/NaCl-Mischung läßt man nun 124.4 ml Eisessig langsam zutropfen, daß die Temp. nicht über 7-8 °C ansteigt. Danach gibt man ohne weitere Kühlung allmählich eine Lösung von 352 g NaNO₂ in 448 ml Wasser zu und läßt zu der gelben Lösung nochmals 168 ml Eisessig zulaufen, wobei die Temp. unter 35 °C gehalten wird. Ohne weitere Kühlung wird noch 4 Stdn. zur Vervollständigung der Reaktion weitergerührt. Die Nitrosoverbindung, die sich als braune Schicht abscheidet, wird mit Äther aufgenommen, zweimal mit 3 %iger Essigsäure, dann zweimal mit je 100 ml Sodalösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Es muß darauf geachtet werden, daß keine Essigsäurespuren mehr vorhanden sind, da sich sonst die Ausbeute an Vinyl-

diazomethan verringert. Nach Trocknen der Ätherphase über CaCl_2 wird der Äther im Wasserstrahlvac. bei niedrigerer Temperatur abgezogen.

Ausb. 122 g (78 %)

b) Vinylldiazomethan

In einem 2-Liter Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter, werden 500 ml 3 n methanolischer NaOH, 200 ml Cyclohexen und 600 ml Ligroin vorgelegt und unter Lichtabschluß und kräftiger Eis/NaCl-Kühlung 93 g (0.5 Mol) Nitrosoverbindung in 50 ml Methanol so langsam zugetropft, daß die Temperatur unter 4°C bleibt. Anschließend wird noch 4 Stdn. unter Kühlung weitergerührt.

In einem Scheidetrichter wird die Ligroin/Cyclohexen-Phase abgetrennt und die zurückbleibende methanolische Phase mehrmals mit Ligroin ausgeschüttelt. Die vereinigten Ligroin/Cyclohexen-Fractionen werden mit kalter verdünnter NaOH-Lösung und danach mit Eiswasser gewaschen und über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet.

Der Gehalt an Vinylldiazomethan wird nach einer Methode von Ch. D. Hurd et al. (81) bestimmt, jedoch mit Trinitrobenzoesäure statt mit 4-Nitrobenzoesäure.

Ausb. 0.17 Mol (35 %)

4. Darstellung von Vinylchinonen

4.1. Darstellung bekannter Vinylchinone

Die Darstellung der für die Umsetzung mit Aziridin eingesetzten Vinylchinone erfolgt nach bekannten Synthesewegen. Die entsprechende Literatur ist jeweils bei der experimentellen Versuchsbeschreibung angegeben.

4.2. Darstellung von 1.5-Divinyl-anthrachinon (2a) und 1.8-Divinyl-anthrachinon (2b)

a) 1.4.4a.4b.5.8.8a.8b.-octahydro-1.5-divinyl-anthrachinon (1a)
und 1.4.4a.4b.5.8.8a.8b-Octahydro-1.8-divinyl-anthrachinon (1b)

Eine Suspension von 5.4 g (50 mmol) Benzochinon-(1.4) und 12.0 g (150 mmol) Hexatrien-(1.3.5) in 10 ccm Benzol wird im Bombenrohr unter Stickstoff evakuiert und bei 100 °C 24 Stdn. stehengelassen. Gegen Ende der Reaktion tritt eine deutliche Farbaufhellung ein. Die klare Lösung wird im Wasserstrahlvac. eingeeengt und der bernsteinfarbene ölige Rückstand mit Hexan bei 50 °C extrahiert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten Extrakten erhaltene Rückstand (13.2 g) wird in 20 ccm Äthanol aufgenommen und die Lösung auf -25 °C abgekühlt. Es kristallisieren 10 g (80 %) einer fast farblosen kristallinen Substanz aus; farblose Nadeln aus Hexan. Schmp. 144 °C

$C_{18}H_{20}O_2$ (268.3)

Ber. C 80.56 H 7.51

Gef. C 80.59 H 7.69

b) 1.5-Divinyl-anthrachinon (2a) und 1.8-Divinyl-anthrachinon(2b)

2 ccm Äthanol, gesättigt mit KOH, werden zu einer Lösung von 2.0 g Addukt 1a/1b in 25 ccm Äthanol gegeben und in die Mischung bei 50 °C Luftsauerstoff eingeblasen. Nach einigen Minuten scheiden sich 0.2 g (10 %) gelbgefärbtes Chinon aus; umkristallisiert aus Aceton. Schmp. 127 °C

Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel 0.05 mm) mit Benzol/Hexan (1:2) als Laufmittel zeigt 2 Flecken (sehr geringer Unterschied in den R_f-Werten). Die Trennung der cis-trans-Isomeren war nicht möglich.

$C_{18}H_{12}O_2$ (260.3)

Ber. C 83.06 H 4.65

Gef. C 83.35 H 4.83

5. Umsetzung von Aziridin mit Vinylchinonen

5.1. Allgemeines

Für die Umsetzung mit Vinylchinonen wird immer wasserfreies Aziridin verwendet, um eine kationische Polymerisation auszu-

schließen. Dazu wird Aziridin durch 2 stündiges Rückflußkochen über CaH_2 absolutiert und abdestilliert. Die weitere Aufbewahrung erfolgt über KOH. Gleichzeitig werden für die Umsetzung immer wasserfreie frisch destillierte Lösungsmittel verwendet.

5.1.1. Darstellung von 1-[2-(Aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon (3c)

Eine Suspension von 4.7 g (20 mmol) 1-Vinylanthrachinon (49) in 20 ccm Aziridin wird im Bombenrohr unter Stickstoff bei -170°C evakuiert und bei 80°C 3 Stdn. stengelassen. Es entsteht eine dunkelrote klare Lösung, aus der sich nach Abkühlen auf -10°C 4.6 g gelbe Kristalle abscheiden. Aus der Mutterlauge können nach Einengen im Wasserstrahlvac. und Waschen des Rückstandes mit Äther weitere 0.6 g isoliert werden. Gesamtausb. 5.2 g (94 %), umkristallisiert aus Benzol/Hexan(1:2) Schmp. 140°C

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (277.3)

Ber.	C 77.96	H 5.45	N 5.05
Gef.	C 78.13	H 5.17	N 5.28

IR-Hauptbanden: 3072, 1669, 1475, $1260/\text{cm}$

NMR (CDCl_3): τ 6.45(2H, t, $J=7.5$ Hz), 7.46(2H, t, $J=8$), 8.25(2H, t) 8.78(2H, t)

5.1.1.1. Umsetzung von 1-[2-(Aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon mit HCl

100 mg (0.36 mmol) 3c werden in 5 ml DMF gelöst und unter Rühren einer 2 n HCl in DMF (5 ml) zugetropft. Nach 10 min. fällt eine eine gelbgefärbte kristalline Substanz aus. Das Ammoniumsalz 8a wird abgesaugt und mit Äther mehrmals gewaschen. Ausb. 100 mg (79 %) Schmp. 181°C (Zp.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Cl}$ (350.2)

Ber.	C 61.74	H 4.89	N 4.00	Cl 20.25
Gef.	C 61.98	H 5.02	N 3.84	Cl 20.30

100 mg (0.29 mMol) Ammoniumsalz 8a werden in 10 ml dest. Wasser gelöst und mit 2 ml konz. NaOH versetzt. Sofort fällt das freie Amin 8b als gelbe kristalline Verbindung aus, wird abfiltriert, getrocknet, dann gelöst in Benzol und von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Nach Eindampfen der Lösung im Wasserstrahlvac. wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausb. 65 mg (72 %) Schmp. 175 °C (Zp.)

$C_{18}H_{16}NO_2Cl$ (313.8)

Ber.	C 68.90	H 5.14	N 4.46	Cl 11.30
Gef.	C 69.30	H 4.97	N 4.25	Cl 10.86

5.1.2. Darstellung von 2-[2-[Aziridiny]-(1)]-äthyl]-anthrachinon (3d)

Analog der Umsetzung von 3c aus 2-Vinyl-anthrachinon (2d) (32) und Aziridin. Ausb. 92 %, Schmp. 106 °C

$C_{18}H_{15}NO_2$ (277.3)

Ber.	C 77.96	H 5.45	N 5.05
Gef.	C 77.64	H 5.35	N 4.91

IR-Hauptbanden: 3060, 1681, 1475, 1361, 1260/cm

NMR ($CDCl_3$): τ 6.92(2H,t,J=6.6 Hz), 7.43(2H,t,J=7 Hz), 8.25(2H,t) 8.90(2H,t)

5.1.2.1. Darstellung von 2-[5-Chlor-3-azapentyl]-anthrachinon(9)

100 mg (0.36 mMol) 3d werden in 5 ml DMF gelöst und tropfenweise einer Lösung von 2 n HCl in DMF (5 ml) zugesetzt. Nach Zugabe von Äther fällt das fast farblose Ammoniumsalz aus, das abfiltriert und mit Äther gewaschen wird. Anschließend wird es in wenig dest. Wasser gelöst und unter Rühren durch Zutropfen von 2 ml konz. NaOH das Amin 9 ausgefällt.

Ausb. 73 mg Schmp. 200 °C (Zp.)

$C_{18}H_{16}NO_2Cl$ (313.8)

Ber.	C 68.90	H 5.14	N 4.46	Cl 11.30
Gef.	C 68.22	H 5.18	N 4.54	Cl 10.83

5.1.3. Darstellung von 1.5-Bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon (3a) und 1.8-Bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon (3b)

Analog 3c aus dem Isomerengemisch 2a/2b und Aziridin.

Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel 0.05 mm) mit Benzol/Methanol (5:1) als Laufmittel zeigt 2 Flecken (Rf-Werte sehr nahe beieinander). Bei der säulenchromatographischen Trennung tritt auf der Säule Polymerisation ein.

Ausb. 82 % Schmp. 174°C (Pol.)

$C_{20}H_{20}N_2O_2$ (346.4)

Ber.	C 76.27	H 6.40	N 8.09
Gef.	C 75.90	H 6.39	N 7.64

IR-Hauptbanden: 3060, 1664, 1475, 1260/cm

NMR ($CDCl_3$): τ 6.48(4H,t,J=7.5 Hz), 7.48(4H,t,J=8 Hz), 8.26(4H,t), 8.80(4H,t)

5.1.4. Umsetzung von 3-Vinyl-pyrazolonaphthochinon (4a) mit Aziridin

5.0 g (22.3 mmol) 4a (16) werden in 10 ml Aziridin suspendiert. Nach wenigen Min. findet unter starker Erwärmung und Verfärbung der Lösung eine heftige Reaktion statt. Nach Eindampfen der Reaktionslösung am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvac. bleibt ein hochviskoses rotbraun gefärbtes Öl zurück, das nach einiger Zeit eine klebrige halbfeste Konsistenz annahm und als polymeres Produkt identifiziert wurde.

5.1.5. Darstellung von 1-Methyl-3-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-4.9-dihydro-1H-benz(f)indazol-chinon-(4.9) (6)

Eine Mischung von 2.4 g (10 mmol) 4c und 10 ccm Aziridin wird, im Bombenrohr unter Stickstoff evakuiert, 2 Stdn. bei 75 °C

stehengelassen. Die dunkelrote klare Lösung wird im Wasserstrahlvac. eingeengt, der Rückstand in Benzol umkristallisiert und anschließend mit Äther gewaschen.

Ausb. 2.6 g (92 %) beigefarbene Kristalle vom Schmp. 124 °C

$C_{16}H_{15}N_3O_2$ (281.3)

Ber. C 68.31 H 5.38 N 14.94

Gef. C 68.72 H 5.65 N 15.14

IR-Hauptbanden: 3070, 1672, 1480, 1360, 1260/cm

NMR ($CDCl_3$): τ 6.74(2H,t,J=6.5 Hz), 7.39(2H,t,J=7 Hz), 8.26(2H,t), 8.80(2H,t)

5.1.5.1. Umsetzung von 1-Methyl-3-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-4.9-dihydro-1H-benz(f)indazol-chinon-(4.9) mit HCl

Analog 8a aus 6 und überschüssigem HCl in DMF bei Raumtemp.. Das Ammoniumsalz 10a fällt als blaß gelbgefärbte Substanz an. Ausb. 74 % Schmp. 236 °C (Zp.)

$C_{16}H_{17}N_3O_2Cl_2$ (354.2)

Ber. C 54.25 H 4.84 N 11.86 Cl 20.02

Gef. C 54.98 H 5.15 N 12.17 Cl 19.82

Das Ammoniumsalz 10a wird analog 8b mit wäßriger NaOH in das Amin 10b überführt. Gelbe Kristalle, Ausb. 58 % Schmp. 183 °C

$C_{16}H_{16}N_3O_2Cl$ (317.8)

Ber. C 60.48 H 5.16 N 13.22 Cl 11.16

Gef. C 60.27 H 5.40 N 12.97 Cl 11.96

5.1.6. Umsetzung des N^1 -/ N^2 -Methyl-Isomerengemisches von 3-Vinyl-pyrazolonaphthochinon (4a) mit Aziridin

Analog 6 aus 4c/4d (16) und Aziridin.

Beigefarbene Kristalle vom Schmp. 124 °C , Ausb. 69 %

5.1.7. Umsetzung von 1-Acetyl-3-vinyl-4.9-dihydro-1H-benz(f)-indazol-chinon-(4.9) (4b) mit Aziridin

600 mg (1.87 mmol) 4b werden in 10 ml CHCl_3 gelöst und in einem 100 ml-Dreihalskolben, versehen mit Innenthermometer, Kühler, Stickstoff-Einleitungsrohr und Tropftrichter, vorgelegt. Bei 0°C werden unter Rühren (Magnetrührer) 5 ml Aziridin tropfenweise zugegeben und die Temperatur allmählich erhöht. Es tritt unter Farbvertiefung (dunkelrot) eine Reaktion ein. Anschließend wird noch 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach Einengen der Reaktionslösung am Wasserstrahlvac. unter Stickstoff bleibt ein hochviskoses rotbraunes Öl zurück, das als polymeres Produkt identifiziert wurde (siehe auch Kap. 5.1.4.).

5.1.8. Darstellung von 1.5-Dimethyl-3.7-bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-1.4.5.8-tetrahydro-benzo(1.2-c:4.5-c')dipyrazol-chinon-(4.8) (7)

Analog 6 aus 5a (16) und Aziridin. Ausb. 90 % Schmp. 186°C

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2$ (354.4)

Ber.	C 61.00	H 6.26	N 23.72
Gef.	C 60.75	H 6.23	N 23.54

IR-Hauptbanden: 3062, 1674, 1665, 1458, 1368, 1267/cm

NMR (CDCl_3): τ 6.82(4H, t, $J=6.5$ Hz), 7.43(4H, t, $J=6.8$ Hz), 8.27(4H, t), 8.83(4H, t)

5.1.9. Umsetzung von 2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon (11) mit Aziridin

1.0 g (4.73 mmol) 11 (31) in 10 ml Aziridin werden im Bombenrohr unter Stickstoff bei -170°C evakuiert und 3 Stdn. bei 70°C stehengelassen. Die klare dunkelrote Lösung wird im Wasserstrahlvac. eingeengt, wobei ein hochviskoses Öl zurückbleibt. Nach einigen Tagen hat das Öl eine kautschukartige Konsistenz angenommen. Nach Behandeln in Aceton, das niedermolekulare Anteile

herauslöst, bleibt ein amorphes, braunes Polymeres zurück, das noch 2 Stdn. mit Chloroform extrahiert wird. Das polymere Produkt ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Ausb. 0.5 g

Ber. C 68.72 H 8.39 N 14.57

Gef. C 68.46 H 8.09 N 14.37

Die berechneten Werte entsprechen einer Zusammensetzung des Copolymerisats von Aziridin/Vinylchinon 11 von 4:1.

IR-Hauptbanden: 1658/cm

1.0 g (4.73 mmol) 11 werden in 15 ml Benzol gelöst und unter Stickstoff bei Raumtemp. 4 ml Aziridin zugetropft. Es tritt eine intensive Farbvertiefung nach dunkelrot ein. Anschließend wird noch 2 Stdn. am Rückfluß gekocht, wobei sich allmählich geringe Mengen einer dunkelgrün gefärbten Substanz abscheiden (Polymeres, unlöslich in MeOH und Aceton). Die benzolische Lösung wird unter Stickstoff im Wasserstrahlvac. eingeengt und der Rückstand aus MeOH umkristallisiert, das Ausgangschinon wird zurückerhalten.
Ausb. 0.6 g (60 %) Schmp. 114 °C (Lit. 31)

5.1.10. Darstellung von 2(oder 3)-(Aziridinyl-(1))-2.3-dimethyl-3(oder 2)-hydroxy-8-vinyl-tetralindion-(1.4) (14)

0.7 g (3.05 mmol) 13 (16) werden in 7 ml Aziridin suspendiert und 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die gelbe Reaktionslösung wird im Wasserstrahlvac. eingeengt und der Rückstand auf einer mit Kieselgel (0.05-0.2 mm) gefüllten Säule mit Benzol/Aceton (5:1) eluiert. Nach Einengen des Eluates im Wasserstrahlvac. bleibt ein hochviskoses Oel zurück, das nach einigen Tagen im Kühlschrank auskristallisiert.

Ausb. 0.6 g (72 %) Schmp. 123 °C

C₁₆H₁₇NO₃ (271.3)

Ber. C 70.83 H 6.32 N 5.16

Gef. C 71.26 H 6.21 N 5.10

IR-Hauptbanden: 3490, 3064, 1698/cm

NMR (CDCl_3): τ 6.10(1H,s), 8.24(4H,m), 8.48(3H,s), 9.08(3H,s)

Die dünnschichtchromatographische Reinheit wurde geprüft mit Benzol/MeOH (5:1), Essigester, Benzol/Aceton (5:1) und Benzol. Es wurde jeweils nur immer ein Fleck beobachtet, d.h. nur ein Isomeres ist entstanden. Eine Strukturzuordnung an Hand der Spektren war nicht möglich.

5.1.11. Umsetzung von 14 mit Aziridin

1.0 g (3.68 mMol) 14 werden mit 10 ml Aziridin im Bombenrohr 2 Stdn. bei 70 °C umgesetzt. Die gelbe klare Lösung wird im Wasserstrahlvac. eingeengt und der Rückstand in Benzol aufgenommen und von geringen Mengen an polymeren Produkten abgetrennt. Die Lösung wird wieder eingeengt und der Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Die Ausgangsverbindung wurde wieder zurückerhalten.

Ausb. 0.7 g (70 %) Schmp. 123 °C

5.1.12. Darstellung von 2-Methoxy-5(oder 8)-vinyl-naphthochinon-(1.4) (15)

Eine Lösung von 10.0 g (73mMol) 2-Methoxy-benzochinon-(1.4) und 11.0 g (134 mMol) Hexatrien-(1.3.5) in 50 ccm CHCl_3 wird, unter Stickstoff evakuiert, 48 Stdn. bei 50 °C stengelassen. Dann wird mit einer Lösung 10 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 50 ccm Wasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Wasserstrahlvac. eingeengt. Der ölige Rückstand wird in 20 ccm Eisessig mit wenigen Tropfen HBr in das Naphthohydrochinonderivat umgelagert. Anschließend wird bei 50 °C innerhalb einer Stde. mit 6 g CrO_3 in 14 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser oxydiert. Nach Abkühlen wird das Chinon mit Wasser gefällt.

Ausb. 6.7 g (66 %) Schmp. 161 °C (Lit. 56)

5.1.13. Umsetzung von 2-Methoxy-5(oder 8)-vinyl-naphthochinon-(1.4) (15) mit Aziridin

1.0 g (4.8 mMol) 15 (56) werden im Bombenrohr unter Stickstoff mit 10 ml Aziridin bei 80 °C 2 Stdn. umgesetzt. Nach kurzer Zeit tritt unter Farbvertiefung eine heftige Reaktion (Polymerisation) ein (siehe auch 5.1.9.). Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung wurden nur polymere Produkte isoliert.

5.1.14. Darstellung von 2-(Aziridiny1-(1))-5(oder 8)-vinyl-naphthochinon-(1.4) (16) und 2-(Aziridiny1-(1))-5(oder 8)-[2-(aziridiny1-(1))-äthyl]-naphthochinon-(1.4) (17)

In eine Lösung von 2.1 g (10 mMol) 15 in 35 ccm Benzol wird unter Rühren und Einleiten von Stickstoff eine Lösung von 8 ccm Aziridin in 16 ccm Benzol bei Raumtemp. innerhalb einer Stde. zugetropft, anschließend 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Die dunkelrote Lösung wird unter Stickstoff im Wasserstrahlvac. eingeeengt und der Rückstand auf einer mit Kieselgel (0.05-0.2 mm) gefüllten Säule gereinigt. Zuerst eluiert man mit Essigester 1.4 g (62 %) 16 und anschließend mit Aceton 0.7 g (26 %) 17.

Schmp. von 16 134 °C

16: C₁₄H₁₁NO₂ (225.2)

Ber. C 74.65 H 4.92 N 6.22

Gef. C 74.76 H 4.82 N 6.23

IR-Hauptbanden: 3085, 3010, 1673, 1652, 1459, 1468, 1284, 1254/cm
NMR (CDCl₃): τ 7.73 (4H, s, für die Aziridinringprotonen)

Schmp. von 17 114 °C

17: C₁₆H₁₆N₂O₂ (268.3)

Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44

Gef. C 71.36 H 5.99 N 10.36

IR-Hauptbanden: 3070, 1670, 1650, 1474, 1283, 1264/cm

MR (CDCl_3): τ 6.58(2H,t,J=7 Hz), 7.55(2H,t,J=7.5 Hz), 7.73(4H,s),
8.30(2H,t), 8.83(2H,t)

1.14.1. Darstellung von 2-(3-Jod-1-azapropyl)-5(oder 8)-vinyl-naphthochinon-(1.4) (18)

100 mg (2.22 mmol) 16 (52) werden in 70 ml Dimethoxyäthan gelöst und unter Rühren und Einleiten von Stickstoff mit 3.0 g NaJ versetzt und 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Die rotbraune Lösung wird im Wasserstrahlvac. eingeeengt, der Rückstand in CHCl_3 aufgenommen, und von überschüssigem NaJ abgetrennt. Das Filtrat wird wiederum eingeeengt, in Benzol aufgenommen, und mehrmals mit einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung geschüttelt, um geringe Mengen an entstandenem Jod zu reduzieren. Die benzolische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, eingeeengt und aus MeOH umkristallisiert. Ausb. 470 mg (60 %) Schmp. 164 °C

$^{14}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{J}$ (353.2)

Ber.	C 47.67	H 3.43	N 3.97	J 35.93
Gef.	C 48.51	H 3.76	N 4.06	J 34.65

IR-Hauptbanden: 3387, 1637, 1618, 1218, 930/cm

MR (CDCl_3): τ 6.00(2H,t), 6.57(2H,t), 6.72(1H,s,für das NH-Proton)

1.15. Umsetzung von 1.5.6 -Trimethyl-3-vinyl-4.7-dihydro-1H-indazolchinon -(4.7) (19) mit Aziridin

0 g (4.63 mmol) 19 (16) werden bei 70 °C 3 Stdn. mit 10 ml Aziridin im Bombenrohr umgesetzt. Es tritt unter Farbvertiefung eine heftige Polymerisation ein. Die polymeren Produkte wurden nicht näher untersucht.

1.16. Darstellung von 1-Methyl-5(oder 6)-[(aziridinyl-(1))-methyl]-6(oder 5)-methyl-3-vinyl-4.7-dihydro-1H-indazolchinon-(4.7) (21)

6 g (7.4 mmol) 19 (16) werden mit 6 ml Aziridin in 20 ml Benzol

2.5 Stdn. bei einer Badtemperatur von 70 °C erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch mit Benzol/MeOH (5:1) verfolgt. Sobald am Startpunkt auf der Dünnschichtplatte polymere Produkte zurückbleiben, muß die Reaktion abgebrochen werden. Die Reaktionslösung wird im Wasserstrahlvac. eingengt, der Rückstand in Äther aufgenommen und von unlöslichen polymeren Produkten abgetrennt. Aus der Lösung scheiden sich bei -20°C gelbe Kristalle ab. Ausb. 0.8 g (42 %) Schmp. 118 °C (Zp.)

Bei einer säulenchromatographischen Trennung tritt an der Kieselgeloberfläche eine Polymerisation ein.

$C_{14}H_{15}N_3O_2$ (257.3)

Ber. C 65.35 H 5.88 N 16.33

Gef. C 65.15 H 5.48 N 16.13

IR-Hauptbanden: 1667, 1653, 1475, 1270/cm

NMR ($CDCl_3$): τ 5.8(2H,s), 6.66(2H,s), 7.71(3H,s), 8.25(2H,t), 8.54 (2H,t)

5.1.17. Darstellung von 1,4-Dihydroxy-2-methyl-[1,2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-naphthalin(24)

Zu 2.0 g (10 mmol) 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1.4) (32) in 20 ml Benzol tropft man unter Rühren und Einleiten von Stickstoff bei 10 °C innerhalb von 15 Min. 5 ml Aziridin und hält 30 Min. auf 40 °C. Nach Einengen im Wasserstrahlvac. unter Stickstoff verbleiben fast farblose Kristalle, die sich an der Luft allmählich dunkel färben.

Ausb. 2.6 g (92 %) Schmp. 147 °C (Zp.) aus Benzol/Hexan.

$C_{17}H_{20}N_2O_2$ (284.3)

Ber. C 71.80 H 7.09 N 9.85

Gef. C 71.91 H 7.07 N 9.74

Massenspektrum: m/e 284 (23), 241 (44), 224 (15), 212 (21), 198(58)

IR-Hauptbanden: 3100-2300, 1475, 1390, 1260/cm

NMR ($CDCl_3$): τ 6.80(1H,t,J=6.5 Hz), 7.31(2H,d,J=6.5 Hz), 8.20(4H,m), 8.74(4H,m)

5.1.17.1. Strukturbeweis für Verbindung 24

a) Darstellung von 2-Methyl-3-(1.2-dibrom-äthyl)-naphtho-
chinon-(1.4) (25)

1.0 g (5.05 mMol) 22 wird in 20 ml CHCl_3 gelöst und bei 0-5 °C 0.3 ml Br_2 in 15 ml CHCl_3 langsam unter Rühren zugetropft. Nach einer Stde. wird die Lösung auf Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen der Lösung im Wasserstrahlvac. wird der Rückstand aus MeOH umkristallisiert. 1.3 g (72 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 114 °C (Zp.)

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$ (358.0)

Ber.	C 43.61	H 2.82	Br 44.64
Gef.	C 43.76	H 3.01	Br 44.80

IR-Hauptbanden: 2985, 2932, 1671/cm

NMR (CDCl_3): 4.54(1H,dd), 5.3(1H,dd), 6.0(1H,dd)

b) Umsetzung von 25 mit Aziridin

1.0 g (2.8 mMol) 25 in 20 ml Benzol werden in einem Dreihalskolben, versehen mit Kühler, Tropftrichter, Thermometer und Stickstoff-Einleitungsrohr, vorgelegt und bei 0 °C eine Lösung von 3 ml Aziridin in 10 ml Triäthylamin langsam zugetropft. Die Reaktionslösung färbt sich dunkel grün und farblose Kristalle scheiden sich ab (Triäthylammoniumbromid). Nach Abfiltrieren wird die Lösung mit verschiedenen Laufmitteln (Benzol/Hexan/MeOH (3:3:1), Benzol/Hexan/MeOH (1:2:1), Benzol/Aceton (4:1)) dünn-schichtchromatographisch untersucht. Es wurden neben größeren Mengen an polymeren Produkten am Startpunkt drei weitere Flecken beobachtet. Durch Umkristallisieren läßt sich keine Isolierung der Reaktionsprodukte erreichen. Bei der säulenchromatographischen Trennung tritt auf der Kieselgeloberfläche eine Polymerisation ein.

c) Oxydation von 24

2.0 g (7.05 mMol) 24 werden in 100 ml Dioxan gelöst und mit

1.53 g (14.1 mmol) Benzochinon-(1.4) versetzt. Nach 12 stündigem Rühren bei 80 °C wird die Lösung eingeeengt und der Rückstand dünnschichtchromatographisch untersucht. Neben Benzochinon und Chinhydron konnten nur Zersetzungsprodukte von 24 festgestellt werden.

d) Acidimetrische Titration (59) der Aziridinringe in 24

Die Titration erfolgt in einem 250 ml Erlenmeyer-Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist (für Stickstoff-Einleitung und 50 ml Bürette). Als Reagenzien werden benötigt:

A 0.1 n methanolische KOH, eingestellt gegen K-phtalat
B 73.2 g pToluolsulfonsäure (Monohydrat) gelöst in 50 ml dest. Wasser und aufgefüllt mit MeOH auf 1 Liter. Die Zugabe von H₂O erfolgt zur Verhinderung der Bildung des p-Toluolsulfonsäureesters.

C 160 g KSCN in MeOH auf 1 Liter aufgefüllt

355 mg (2.5 mÄqu) 24 werden in 50 ml C und 10 ml B gelöst. Die Mischung wird einige Min. unter Stickstoff gerührt (Magnetrührer), mit 6 Tropfen Bromthymolblau als Indikator versetzt und der überschüssige Rhodanwasserstoff mit A zurücktitriert. Zum Vergleich werden die Aziridinochinone 3c, 3d und 16 mit- titriert.

5.1.18. Darstellung von 1.4-Bis-[2-(aziridinyl-(1)-äthyl]-benzol (30)

a) 1.4-Divinyl-benzol (67)

200 g käufliches Divinyl-benzol werden in einem 600 ml Becherglas auf 0-5 °C abgekühlt und anschließend unter Rühren in kleinen Portionen 60 g wasserfreies Cu (I) Cl zugefügt. Es entsteht eine breiige viskose Masse, die mit 100 ml Toluol beweglich gehalten wird. Nach 30 Min. Rühren wird der gelbe Komplex abfiltriert und zweimal bei 0-5 °C mit je 200 ml Toluol aufgeschlemmt. Anschließend wird der Cu (I)-Komplex in 200 ml Toluol suspendiert und unter Rühren bei 80 °C zersetzt. Das dabei entstandene Cu₂Cl₂ wird heiß filtriert und mehrmals mit heißem Toluol gewaschen. Das

Filtrat wird im Wasserstrahlvac. eingeeengt und der ölige Rückstand über eine Kolonne fraktioniert destilliert.

Ausb. 20.0 g Sdp.₂ 47-48 °C

b) 1.4-Bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-benzol (66)

14.0 g (0.108 Mol) reines 1.4-Divinyl-benzol werden in einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Kühler und Thermometer, vorgelegt und 0.2 g Na zugegeben, wobei sich die Lösung grün färbt. Nun tropft man langsam 11.5 g (0.268 Mol) Aziridin dazu und achtet darauf, daß die Innentemperatur nicht über 35 °C ansteigt. Die Lösung färbt sich orange. Anschließend wird bei Raumtemp. noch 48 Stdn. gerührt. Die Lösung filtriert man von kleinen Mengen an Na ab und fraktioniert destilliert.

Ausb. 17.0 g (73 %) Sdp._{0.001} 86 °C Schmp. 35 °C

C₁₄H₂₀N₂ (216.3)

Ber.	C 77.73	H 9.32	N 12.95
Gef.	C 77.65	H 9.12	N 12.81

6. Die Polymeren

6.1. Orientierende Polymerisationsversuche

Die dargestellten Aziridinochinone ließen sich orientierend in sehr einfacher Weise auf ihre Polymerisationsfähigkeit hin untersuchen. Dazu wurden die Monomeren (ca 10 -30 mg) in einem Reagenzglas bei 60-80 °C (Glycerinbad) in abs. Dioxan bzw. abs. Benzol gelöst (30-50 %ige Lösung) und unter Rühren (Magnetrührer) Diäthylsulfat (DÄS) als Katalysator tropfenweise zugegeben (2-4 %). Nach 30 Min. läßt man abkühlen und gibt einen ca 50 fachen Überschuß an MeOH dazu. Im Blindversuch werden die Monomeren in der gleichen Weise behandelt, aber ohne Katalysator. Die Viskositäten und das Verhalten nach MeOH-Zugabe vergleicht man bei beiden Operationen.

Homopolymerisate konnten erhalten werden aus den Monomeren:

3a/3b, 3c, 3d, 6,7, 17, 29.

Keine Polymerisation wurde beobachtet bei den Monomeren: 16, 24, 27, 28.

6.2. Homopolymerisation der Aziridinochinone

6.2.1. Polymerisation von 1-[2-(Aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon (3c)

500 mg (1.8 mMol) 3c werden in einem 5 ml Kolben bei 80 °C in 1.0 ml Dioxan gelöst und unter Rühren 0.045 ml einer Mischung von DÄS/Dioxan (1:1) zugetropft. Die dunkelrote Lösung wird 2 Stdn. bei 80 °C stehengelassen und anschließend unter Rühren in 50 ml MeOH/Äther (1:1) gegossen. Man erhält einen gelben amorphen Niederschlag, der sich allmählich zusammenballt. Das Homopolymerisat wird wieder gelöst in 2.0 ml Dioxan und noch einmal umgefällt, abfiltriert und mit Aceton gewaschen.

Ausb. 380 mg (76 %)

Ber.	C 77.97	H 5.45	N 5.05
Gef.	C 73.85	H 5.84	N 4.99

IR-Hauptbanden (KBr) : 3070, 1671/cm

6.2.2. Polymerisation von 2-[2-(Aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon (3d)

Analog zu 3c aus 600 mg (2.2 mMol) in 1.1 ml Dioxan unter Zugabe von 0.045 ml Katalysatormischung bei 80 °C.

Ausb. 440 mg (74 %)

Ber.	C 77.97	H 5.45	N 5.05
Gef.	C 74.29	H 5.83	N 5.04

IR-Hauptbanden (KBr): 3066, 1677/cm

6.2.3. Polymerisation von 1.5- und 1.8-Bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon (3a/3b)

500 mg (1.44 mMol) 3a/3b werden bei 70 °C in 0.8 ml Dioxan gelöst und unter Rühren 0.03 ml Katalysatormischung zugetropft.

Nach einigen Stdn. bei 80 °C entsteht ein klares durchsichtiges rotbraunes Gel, das zunächst mit Benzol und dann mit MeOH in einer Soxhletapparat^{ur} extrahiert wird, im Mörser zerrieben und bei 80 °C im Hochvac. mehrere Tage über P₂O₅ getrocknet.

Ausb. 300 mg (60 %)

Ber. C 76.27 H 6.40 N 8.09

Gef. C 73.56 H 6.57 N 8.03

IR-Hauptbanden (KBr): 3062, 1663/cm

6.2.4. Polymerisation von 1-Methyl-3-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-4.9-dihydro-1H-benz(f)-indazolchinon-(4.9) (6)

Analog zu 3c aus 400 mg (1.42 mMol) 6 in 0.6 ml Dioxan unter Zugabe von 0.032 ml Katalysatormischung bei 80 °C.

Ausb. 310 mg (78 %)

Ber. C 68.31 H 5.38 N 14.94

Gef. C 65.11 H 5.97 N 12.73

IR-Hauptbanden (KBr): 3072, 1669/cm

6.2.5. Polymerisation von 1.5-Dimethyl-3.7-bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-1.4.5.8-tetrahydro-benzo(1.2-c:4.5-c')dipyrazol-chinon-(4.9) (7)

Analog zu 3a/3b aus 600 mg (1.69 mMol) in 0.7 ml Dioxan und 0.048 ml Katalysatormischung.

Ausb. 410 mg (68 %)

Ber. C 61.00 H 6.26 N 23.72

Gef. C 59.12 H 6.43 N 23.61

IR-Hauptbanden (KBr): 3066, 1664/cm

6.2.6. Polymerisation von 2-(Aziridinyl-(1))-5(oder 8)-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-naphthochinon (17)

Analog zu 3c aus 700 mg (2.6 mMol) 17 in 1.3 ml Dioxan unter

Zugabe von 0.054 ml Katalysatormischung bei 70 °C.

Ausb. 500 mg (72 %)

Ber.	C 71.62	H 6.01	N 10.44
Gef.	C 68.53	H 6.32	N 11.26

IR-Hauptbanden (KBr): 3071, 1668, 1475, 1260/cm

6.2.7. Polymerisation von 1.4-Dihydroxy-2-methyl-3-[1.2-di-(aziridinyl-(1))-äthyl]-naphthalin (24)

500 mg (1.76 mMol) 24 werden in 0.9 ml Dimethylformamid gelöst und bei 80 °C 0.04 ml Katalysatormischung zugetropft. Die Mischung färbt sich dunkelviolett und geringe Mengen einer dunkelbraunen Substanz (ca 40 mg) fallen aus. Nach Abkühlen und Versetzen mit 50 ml MeOH fällt kein Polymerisat aus.

6.2.8. Polymerisation von 2.5-Bis-(aziridinyl-(1))-benzochinon-(1.4) (29)

600 mg (3.15 mMol) 29 werden in 1.5 ml Dimethylsulfoxyd (DMSO) gelöst und bei 80 °C unter Rühren 0.036 ml einer Mischung von DÄS/DMSO (1:1) zugegeben. Nach einigen Stdn. tritt eine deutliche Viskositätszunahme ein. Das durchsichtige rotbraune Gel wird 2 Stdn. mit Benzol und anschließend mit MeOH extrahiert. Ausb. an Polymerem 210 mg (35 %).

6.3. Vernetzende Copolymerisation der Aziridinochinone

6.3.1. Allgemeines Verfahren

Die jeweils in den folgenden Copolymerisationsversuchen angegebenen Mengen der Comonomeren werden in einem 5-10 ml Kolben bei 60-80 °C in 30-50 %iger Dioxan bzw. Benzollösung mit DÄS (2-4 %) unter Rühren versetzt. Nach Gelierungs- und Härtingszeit wird das Copolymerisat zerkleinert und in einer Soxhlet-apparatur mit Benzol (2 Stdn.) und anschließend mit MeOH (2 Stdn.) extrahiert, wobei Monomere und niedermolekulare Anteile herausgelöst werden. Nach dieser Operation hat sich das Volumen des

Harzes erheblich verkleinert und die Harzkörner sind hart geworden. Nach Trocknen bei 80 °C (2 Tage) im Hochvac. wird die Ausb. bestimmt. Zur weiteren Untersuchung werden die Harze im Achat-Mörser zerrieben und anschließend fraktioniert gesiebt. Die Feinstfraktion wird nach nochmaligem Trocknen im Hochvac. zur Analyse gegeben.

6.3.2. Copolymerisation von 1-[2-(Aziridiny1-(1))-äthyl]-anthrachinon (3c) mit 1.4-Bis-[2-(aziridiny1-(1))-äthyl]-benzol (30)

a) Harz 1

416 mg (1.5 mMol) 3c und 32.5 mg (0.15 mMol) 30 werden bei 80 °C (Glycerinbad) in 0.8 ml Dioxan gelöst und unter Rühren 0.032 ml einer Mischung von DÄS/Dioxan (1:1) zugetropft. Nach Katalysatorzugabe färbt sich die Reaktionsmischung rotbraun. Nach 24 Stdn. Stehenlassen bei 80 °C hat sich die anfangs klare Lösung getrübt und ist noch beweglich. Auch nach weiteren 24 Stdn. ist keine nennenswerte Viskositätserhöhung festzustellen. Nach Extraktion mit Benzol und MeOH bleibt ein weiches bis öliges Polymeres zurück, Ausb. 200 mg (45, %). Aus der Extraktionslösung wurden nach Eindampfen im Wasserstrahlvak. 230 mg Monomeres 3c und niedermolekulare Anteile herausgelöst.

b) Harz 2

Analog Harz 1 aus 416 mg (1.5 mMol) 3c und 46 mg (0.21 mMol) 30 in 0.9 ml Dioxan mit 0.034 ml Katalysatormischung bei 80 °C. Nach 24 Stdn. ist eine ölige, undurchsichtige, noch bewegliche Mischung entstanden. Nach Extraktion bleibt ein weiches Polymeres zurück. Ausb. 210 mg (45 %)

c) Harz 3

Analog Harz 1 aus 1.1 g (4 mMol) 3c und 216.3 mg (1 mMol) 30 in 2.0 ml Dioxan und 0.1 ml Katalysatormischung.
Gelierungszeit (70 °C): 4 Stdn.
Härtungszeit (80 °C): 24 Stdn.
Ausb. 963 mg (73 %)

Ber.	C 77.92	H 6.08	N 6.34
Gef.	C 73.95	H 6.14	N 6.36

IR-Hauptbanden (KBr): 3070, 1666/cm

d) Harz 4

Analog Harz 1 aus 1.1g (4 mMol) 3c und 432.6 mg (2 mMol) 30 in 2.2 ml Dioxan mit 0.09 ml Katalysatormischung.
Gelierungszeit (70 °C): 0.3 Stdn.
Härtungszeit (80 °C): 24 Stdn.
Ausb. 1.41 g (92 %)

Ber.	C 77.89	H 6.54	N 7.27
Gef.	C 73.98	H 7.06	N 8.48

IR-Hauptbanden (KBr): 3070, 1665/cm

6.3.3. Copolymerisation von 2-[2-(Aziridinyl-(1)-äthyl)]-anthrachinon (3d) mit 30

a) Harz 5

693.3 mg (2.5 mMol) 3d und 108.2 mg (0.5 mMol) 30 werden in 1.4 ml Benzol gelöst und unter Rühren bei 70 °C 0.064 ml einer Mischung von DÄS/Benzol (1:1) zugetropft. Nach 20 Stdn. bei 60 °C ist eine dunkelrote, undurchsichtige, viskose Mischung entstanden. Nach Extrahieren mit Benzol und anschließend MeOH bleibt ein weiches-halbfestes, z. T. auch öliges Polymerisat zurück.
Ausb. 410 mg (50 %)

b) Harz 6

Analog Harz 5 aus 831.9 mg (3 mMol) 3d und 216.3 mg (1 mMol) 30, gelöst in 2 ml Benzol unter Zugabe von 0.09 ml Katalysatormischung.
Gelierungszeit (70 °C): 3 Stdn.
Härtungszeit (60 °C): 24 Stdn.
Ausb. 890 mg (85 %)

Ber.	C 77.91	H 6.25	N 6.68
Gef.	C 75.55	H 6.54	N 7.02

IR-Hauptbanden (KBr): 3068, 1677/cm

6.3.4. Copolymerisation von 1-[2-(Aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon (3c) mit 2-(Aziridinyl-(1))-äthyl-benzol(31) und 1.4-Bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-benzol (30)

Harz 7

Analog Harz 1 aus 415.9 mg (1.5 mMol) 3c, 220.8 mg (1.5 mMol) 31 und 108.2 mg (0.5 mMol) 30, gelöst in 1.3 ml Dioxan bei 80 °C, unter Zugabe von 0.07 ml Katalysatormischung.

Gelierungszeit (80 °C): 20 Stdn.

Härtungszeit (60 °C): 24 Stdn.

Ausb. 510 mg (69 %)

Ber. C 78.99 H 7.04 N 7.52

Gef. C 72.81 H 7.53 N 8.45

IR-Hauptbanden (KBr): 3070, 1664/cm

6.3.5. Copolymerisation von 1-Methyl-3-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-4.9-dihydro-1H-benz(f)-indazolchinon-(4.9) (6) mit 30 und 31

Harz 8

Analog Harz 1 aus 492.28 mg (1.75 mMol) 6, 184.0 mg (1.25 mMol) 31 und 108.2 mg (0.5 mMol) 30, gelöst in 1.2 ml Dioxan bei 80 °C, unter Zugabe von 0.068 ml Katalysatormischung.

Gelierungszeit (80 °C): 10 Stdn.

Härtungszeit (60 °C): 24 Stdn.

Ausb. 630 mg (80 %)

Ber. C 72.72 H 6.75 N 13.39

Gef. C 72.14 H 7.49 N 12.55

IR-Hauptbanden (KBr): 3070, 1665/cm

6.3.6. Copolymerisation von 2-Methyl-3-aziridinyl-(1)-naphthochinon (28) mit 1.4-Bis-(2-(aziridinyl-(1)))-benzol(30)

a) 213.2 mg (1 mMol) 28 und 216.3 mg (1 mMol) 30 werden bei 70 °C in 0.7 ml Benzol gelöst und unter Rühren 0.03 ml eine Mischung von DÄS/Benzol (1:1) zugetropft. Nach 10 Stdn. ist ein festes rotbraunes Gel entstanden, das mit Benzol und anschließend mit MeOH extrahiert und über P₂O₅ im Hochvak. getrocknet wird. Aus der Extraktionslös. wurden 171.5 mg 28 isoliert.
Ausb. an Copolymerisat 258 mg (60 %)

b) 426.5 mg (2 mMol) 28 und 216.3 mg (1 mMol) 30 werden bei 70 °C in Benzol gelöst und 0.038 ml Katalysatormischung zugegeben.
Gelierungszeit: 15 Stdn.
Rückstand aus der Extraktionslös.: 276.8 mg 28
Ausb. an Copolymerisat 366 mg (57 %)

c) 319.8 mg (1.5 mMol) 28 und 108.2 mg (0.5 mMol) 30 werden bei 70 °C in 0.7 ml Benzol gelöst und 0.025 ml Katalysatormischung zugegeben.
Gelierungszeit: 30 Stdn.
Rückstand aus der Extraktionslös.: 192.5 mg 28
Ausb. an Copolymerisat: 235.5 mg (55 %)

d) 213.2 mg (1 mMol) 28 und 54.1 mg (0.25 mMol) 30 gelöst in 0.4 ml Benzol unter Zugabe von 0.016 ml Katalysatormischung.
Gelierungszeit: 72 Stdn.
Rückstand aus der Extraktionslös.: 139.1 mg 28
Ausb. an Copolymerisat: 128.2 mg (48 %)

6.3.7. Copolymerisation von 2-Aziridinyl-(1)-3-methyl-naphthochinon mit 2-(Aziridinyl-(1))-äthyl-benzol (31) und 1.4-Bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-benzol (30)

Analog zu 6.3.6. aus 426.5 mg (2 mMol) 28, 147.2 mg (1 mMol) 31 und 216.3 mg (1 mMol) 30 in 1.2 ml Benzol bei 70 °C unter Zugabe von 0.04 ml Katalysatormischung.
Gelierungszeit: 2 Stdn.

Rückstand aus der Extraktionslös.: 297 mg 28

Ausb. an Copolymerisat: 395 mg (50 %)

7. Untersuchung der Eigenschaften der Redoxharze

Zur Charakterisierung der Redoxharze werden die luftgetrockneten vernetzten Copolymeren gemahlen und die Siebfraction 0.1-0.2 mm ausgewählt. Zur Entfernung niedermolekularer Anteile werden die Harze einheitlich drei Redoxcyclen unterworfen. Dazu werden sie zunächst mit 2n H_2SO_4 , dann mit Wasser gewaschen und schließlich mit 2n KOH in die freie Aminform überführt. In Polyäthylenflaschen gibt man nun zu den Copolymeren eine ca 1 %ige Natriumdithionitlös. in 2n KOH dazu, wobei geringe Mengen an Oligomeren sich in Form einer roten Küpe herauslösen. Von Zeit zu Zeit wird die Reduktionslös. gewechselt, bis die überstehende Lös. nahezu farblos geworden ist. Dann entfernt man das überschüssige Reduktionsmittel ($KMnO_4$ -Probe) mit 2n KOH, säuert die dunkelrot gefärbten Harze mit 2n H_2SO_4 an, wobei die Farbe der Harzkörner nach grün umschlägt und oxydiert sie mit 0.1 m Fe^{3+} -Lös.. Nach einer Woche wird das Fe^{3+} durch Waschen mit 2n HCl (Rhodanid-Probe) entfernt. Der gleiche Redoxcyclus wird noch zweimal wiederholt. Die mit bidest. Wasser säurefrei gewaschenen Harze werden an der Luft getrocknet und anschließend 2 Tage über P_2O_5 im Hochvak. getrocknet.

7.1. Quantitative IR-Analyse der Harze

Der Gehalt an Chinon in den vernetzten Copolymeren wird nach der Kaliumbromidtabletten-Technik mit Kaliumrhodanid als innerem Standard (68,69) bestimmt. Für die Analyse werden die charakteristische Absorptionsbande der C=O-Gruppe und die Absorptionsbande von Kaliumrhodanid bei 2200/cm herangezogen.

Zur Aufnahme der Eichkurve wird eine Grundmischung aus KBr und 0.2 Gew.% KSCN hergestellt. Das Gemisch wird 5 Min. im Achatmörser gemahlen, danach in 6 gleiche Teile geteilt und jede Fraktion für sich noch einmal 2 Min. in der Schwingmühle gemahlen. Anschließend werden alle Teile wieder vereinigt, nochmals

im Mörser zerrieben und die gesamte Operation noch einmal wiederholt. Die so innig vermengte Grundmischung stellt man in einen mit P_2O_5 beschickten Exikator.

Hierauf wird das jeweilige Monomere 10 Min. in der Schwingmühle gemahlen und danach 10 mg davon zu 90 mg der oben beschriebenen Grundmischung zugegeben. Die so erhaltene Mischung wird noch einmal in der Schwingmühle gemahlen und im Achatmörser zerrieben. Die Aufnahme der Eichkurve erfolgt mit Proben, die 1.0, 1.8, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 mg der beschriebenen Monomerenmischung enthalten und mit der KBr/KSCN-Grundmischung auf 300 mg ergänzt werden. Diese Proben werden noch einmal 10 Min. gemahlen und anschließend zu Tabletten gepreßt. Zur Bestimmung der Absorptionsmaxima wird das IR-Spektrum in der unmittelbaren Umgebung von 6 und 4.7μ aufgenommen. In einem Diagramm trägt man nun das Extinktionsverhältnis der Chinonbande und Rhodanidbande in Abhängigkeit von der Chinonkonzentration auf. Um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu prüfen, wird die Messung an der Probe mit 3 mg Monomeren-Gehalt viermal wiederholt. Die maximale Abweichung liegt bei 4 %.

An Hand der so aufgestellten Eichkurven werden dann die Analysen der Redoxpolymeren durchgeführt.

7.2. Bestimmung der Schüttvolumina der Copolymeren

a) Puffer

Für den hier untersuchten pH-Bereich 2-8 werden Mc-Illvain-Puffer (82) der Ionenstärke 0.5 verwendet.

b) Durchführung der Messung

Genau abgewogene Mengen (ca 500 mg) des luftgetrockneten Harzes werden nach einem von G. Manecke und H. Heller (71) angegebenen Verfahren bei Raumtemp. vermessen. Zur Abschätzung der absoluten Wasseraufnahme wird das Volumen des locker geschüttelten Harzes im lufttrockenem Zustand bestimmt; es liegt etwa bei 1.4 ml/g Harz. Nach Beendigung der Quellung (24 Stdn.) wird der pH-Wert der überstehenden Lös. potentiometrisch mit der Glaselektrode gemessen. Die erhaltenen Meßergebnisse werden auf ein Gramm lufttrockenes Harz bezogen.

7.3. Redoxkapazität und chemische Stabilität

In einem Glasröhrchen ($\varnothing$ 2 cm, Höhe 11 cm), dessen Boden aus einer Gl-Fritte bestand und das mit einem Drahtbügel aus Platindraht versehen war, wird eine bestimmte Menge des Redoxharzes (0.5-lmVal) eingewogen. Nach Waschen mit 2n H_2SO_4 , Wasser und anschließend 1n KOH wird die Harzprobe in einem mit Bunsenventil verschlossenem Glasgefäß unter Stickstoff mit 100 mg $NaBH_4$ in 15 ml 1n KOH 48 Stdn. vorreduziert. Anschließend aus der Reduktionslös. herausgenommen und wiederum mit 1n KOH, Wasser und 2n H_2SO_4 gewaschen. Zur Vermeidung der Rückoxydation wird die Operation möglichst rasch durchgeführt. Sobald die durch Zersetzung des überschüssigen Reduktionsmittels eintretende Gasentwicklung aufgehört hat, wird die Harzprobe mit Wasser und 1n KOH gewaschen und das Frittenglas in ein bauchiges, nach unten zu konisch zulaufendes Gefäß eingesetzt und hierin unter Stickstoff erneut mit 50 mg $NaBH_4$ in 15 ml 1n KOH in 96 Stdn. quantitativ reduziert, wobei sich die Harzkörner rot färben. Unter einem ständigen Strom von Reiststickstoff erfolgt dann durch Zugabe von 20 ml 2n H_2SO_4 (unter Stickstoff ausgekocht) aus einem Tropftrichter die Zersetzung von $NaBH_4$. Es muß darauf geachtet werden, daß auch zum Teil an die obere Gefäßwand verspritzte Boranatlös. von der Schwefelsäure erfaßt wird. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, gibt man unter einem CO_2 -Strom 20 ml 0.1m $NH_4Fe(III)(SO_4)_2$ -Lös. in 2n H_2SO_4 (unter Stickstoff ausgekocht) dazu. Nach einiger Zeit entfernt man Gasspüleinrichtung, Tropftrichter und Blasenähler und verschließt das Glasgefäß gut (Stehenlassen bei 40 °C). Nach 24 Stdn. wird unter einem kräftigen CO_2 -Strom die Harzprobe herausgenommen, mit ausgekochter 2n H_2SO_4 rasch gewaschen und das Frittenglas in ein mit Gummistopfen fest verschlossenes Glasgefäß mit 0.1m $(NH_4)Fe(III)(SO_4)_2$ -Lös. in 2n H_2SO_4 zur Vervollständigung der Oxydation eingesetzt. Von Zeit zu Zeit wird die Oxydationslös. erneuert. Die Oxydation erfolgt über einen Zeitraum von 50 Tagen. Das gebildete Fe^{2+} wird in Gegenwart von Phosphorsäure manganometrisch (0.02n $KMnO_4$) titriert. Die Gesamtmenge bezieht man auf ein Gramm lufttrockenes Harz. Der Redoxcyclus wird noch zweimal wiederholt, wobei der Kapazitätsabfall ca 3 % beträgt.

7.4. Potentiometrische Titration der Monomeren und Redoxharze

Die Aziridinochinone und ihre Derivate werden reduktiv mit einer ca 0.04n Ti^{3+} -Lös., die durch Verdünnen der käuflichen salzsauren $TiCl_3$ -Lös. mit Eisessig/Wasser (1:1) hergestellt wurde, titriert. Der pH-Wert der Lös. wird zuvor bei Abwesenheit der Monomeren durch tropfenweise Zugabe der Ti^{3+} -Lös. zum Eisessig/Wasser-Gemisch (1:1) potentiometrisch mit einer Glaselektrode gemessen. Für das Lösungsmittelgemisch wurde mit Hilfe einer Meßkette (Glaselektrode, Kalomelelektrode) der pH-Wert bei 20 °C zu 1.30 ± 0.02 bestimmt.

Die verwendete Meßapparatur ist aus drei Teilen aufgebaut, der Schutzgasreinigung, der Meßzelle und der Bezugzelle.

Als Schutzgas verwendet man Reinststickstoff der Firma Osram, der durch Überleiten über einen Katalysatorkontakt bei 200 °C von letzten Sauerstoffspuren befreit und durch eine Waschflasche, die das für die Messung eingesetzte Lösungsmittelgemisch enthält, geleitet wird.

Die Meßzelle besteht aus einem gemantelten Gefäß mit planem Boden, das mit fünf Kernschliffen für zwei Platinelektroden, eine KCl-Brücke, eine Gaseinleitung und eine Bürette mit Blasenähler versehen ist.

Die Bezugzelle besteht aus einem gemantelten zylindrischen Gefäß, das mit gesättigter KCl-Lös. gefüllt ist und über ein Glasrohr, versehen mit Diaphragma, in die Titrationslös. hineinragt. Durch ein Quickfit-Verschluß läßt sich der KCl-Heber beliebig in der Höhe regulieren. Ferner enthält die Bezugzelle die eigentlich Bezugselektrode—die gesättigte Kalomelelektrode—.

Die Temperatur der Meß- und Bezugzelle wird mittels eines Wassenumlaufthermostaten auf 20 ± 0.1 °C konstant gehalten.

Bei allen Messungen wird ausschließlich bidest. Wasser verwendet. Nach Beendigung der Titration werden die einzelnen Punkte der Titrationskurve auf pH=0 korrigiert, wobei man für den Therm $RT/F \ln[H_3O^+]$ einen Wert von $-58.24 \cdot pH [mV]$ und für die gesättigte Kalomelelektrode bei 20 °C einen Wert von +244.4 mV (74) einsetzt.

Die Potentialbestimmung der Redoxharze erfolgt in der gleichen

Meßapparat wie sie für die Monomeren verwendet wurde. Infolge der sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung wird auf die Aufnahme einer Titrationskurve verzichtet und die Mittelpunktspotentiale der Harze durch Halboxydation (50 %ige Oxydation) ermittelt. Dazu wird eine genau eingewogene Harzprobe (0.5 mVal), deren Redoxkapazität an Hand der quantitativen IR-Analyse berechnet wurde, in einem Glasröhrchen (7.4.) unter Stickstoff mit 50 mg NaBH_4 in 15 ml 1n KOH vorreduziert. Nach 48 Stdn. saugt man ca 10 ml der überstehenden Lös. ab und führt das Harz in die unter kräftigem Stickstoff-Strom gespülte Meßapparat ein. Hierin wird die Reduktion mit 50 mg NaBH_4 in 15 ml 1n KOH und 20 ml bidest. Wasser in Gegenwart eines Potentialvermittlers (1 ml 0.0005m Monomerenlös. in 0.05n H_2SO_4) fortgeführt. Nach 96 Stdn. gibt man aus einer Bürette 30 ml 1n H_2SO_4 und 20 ml 0.1m $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ -Lös. in 0.1n H_2SO_4 dazu, die zuvor unter Stickstoff ausgekocht wurden. Nachdem die Gasentwicklung infolge Zersetzung von NaBH_4 aufgehört hat und die Harzkörner deutlich grün gefärbt waren, werden 2.5 ml einer 0.1n Ce^{4+} -Lös. in 2n H_2SO_4 zugetropft.

Die Temperatur der Meß- und Bezugzelle wird auf $40 \pm 0.1^\circ \text{C}$ eingestellt.

Zur Potentialmessung wird die Salzbrücke (beweglich durch den Quickfit-Verschluß) in die Lös. getaucht und die Spannung mit Hilfe eines pH-Meters der Firma Knick (± 0.1 mV Ablesgenauigkeit) an zwei blanken Platinelektroden, die zuvor in einer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KNO}_3$ -Mischung gereinigt worden sind, bestimmt. Sobald die Änderung des Gleichgewichtspotentials bei ≤ 2 mV lag, wird die Messung abgebrochen und der pH-Wert der Lös. potentiometrisch mit einer Glaselektrode ermittelt.

Für die Umrechnung der Potentiale auf $\text{pH}=0$ werden die folgenden Werte bei 40°C eingesetzt: $\text{RT/F} \ln \text{H}_3\text{O}^+ = 62.22 \cdot \text{pH} [\text{mV}]$ und das Potential der gesättigten Kalomelektrode von 230.7 mV (74). Die Reproduzierbarkeit der Potentialwerte liegt bei $\pm 5\%$.

D. ZUSAMMENFASSUNG

Die teilweise schlechte radikalische Polymerisation einiger Vinylchinone infolge der Inhibitorwirkung des Chinons veranlaßte uns durch Einführung des Aziridinringes in das Chinonsystem leicht kationisch polymerisierbare Aziridinochinone herzustellen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Additionsreaktion von Aziridin an Vinylchinone unterschiedlichen Redoxpotentials und unterschiedlicher Reaktivität der Vinylgruppe, die Standard-Redoxpotentiale der Monomeren, ihr Polymerisationsverhalten und die Redoxeigenschaften der Copolymerisate untersucht.

Durch Addition von Aziridin an Mono- und Divinylnanthrachinone, deren Vinylgruppe nur wenig aktiviert ist, wurden in hohen Ausbeuten N-substituierte Aziridinochinone erhalten:

1-[2-(Aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon (<u>3c</u>)	94 %
2-[2-(Aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon (<u>3d</u>)	92 %
1.5- und 1.8-Bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-anthrachinon (<u>3a/3b</u>)	82 %

Die Umsetzungen wurden im Bombenrohr bei 80° C (3 Stdn.) durchgeführt. Die hohen Ausbeuten zeigten, daß trotz der extremen Reaktionsbedingungen kaum eine thermische Polymerisation eintrat, was für eine gute Stabilität der Aziridinochinone spricht.

Als ähnlich reaktionsträge hinsichtlich der Addition von Aziridin erwiesen sich die N-methylierten Vinylpyrazolochinone, aus denen die entsprechenden Aziridinaddukte in ebenfalls guten Ausbeuten entstanden:

1-Methyl-3-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-4.9-dihydro-1H-benz(f)indazol-chinon-(4.9) (<u>6</u>)	92 %
1.5-Dimethyl-3.7-bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-1.4.5.8-tetrahydro-benzo [1.2-c:4.5-c']dipyrazol-chinon-(4.8) (<u>7</u>)	90 %

Die Anlagerung von Aziridin erfolgte nur bei den N₁-Methylisomeren, während die N₂-Isomeren keine Reaktion eingingen. Über

die Additionsreaktion war es also möglich die N_1/N_2 -Isomeren-gemische zu trennen. Die nicht methylierten Vinylpyrazolochi-none setzten sich bereits bei Raumtemperatur mit Aziridin un-ter heftiger Polymerisation um, die mit dem Vorliegen der aci-den N-H-Gruppe des Pyrazolkerns zu erklären ist.

Der Strukturbeweis für die Aziridinochinone erfolgte IR- und NMR-spektroskopisch. Für die Aziridinringprotonen wurde in-folge der Existenz zweier optischer Isomerer ein AB-Spektrum gefunden. Die Anlagerung von Aziridin an die Vinylgruppe er-folgte in allen Fällen in β -Stellung.

Durch nukleophilen Angriff an den Aziridinring wurden die ent-sprechenden offenkettigen Aminderivate erhalten:

1-[5-Chlor-3-azapentyl]-anthrachinon (8b)	72 %
2-[5-Chlor-3-azapent yl]-anthrachinon (9)	65 %
1-Methyl-3-[5-chlor-3-azapentyl]-4.9-dihydro- 1H-benz(f)-indazolchinon (4.9) (<u>10b</u>)	58 %

Wesentlich komplexer verlaufen die Additionsreaktionen an Vinylnaphthochinone und -pyrazolochinone. Das Vorliegen von schwach aciden CH_3 -Gruppen und der zum Teil unvollständig substituierte Chinonkern führen in erheblichem Maße zu Neben-reaktionen, die die Bildung von Aziridinaddukten stören. Die Umsetzung von 2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon (11) mit Azi-ridin im Bombenrohr führte unter heftiger Polymerisation zur Bildung eines in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Poly-merisats von der Zusammensetzung Aziridin/Chinon (4:1). Unter milden Reaktionsbedingungen wurde neben geringen polymeren Pro-dukten keine weitere Umsetzung festgestellt. Dagegen konnte das Epoxyd 13 des Naphthochinons 11 im Bombenrohr umgesetzt werden, ohne daß eine Polymerisation eintrat. Allerdings erfolgte die Reaktion nicht an der Vinylgruppe, sondern durch nukleophilen Angriff am Epoxydtring unter Bildung von 2(oder 3)-[Aziridinyl-(1)]-2.3-dimethyl-3(oder 2)-hydroxy-8-vinyl-tetralindion-(1.4). Bei der Ringspaltung wurde nur ein Isomeres beobachtet; eine Struk-turzuordnung ist bisher noch nicht gelungen. Das Ausbleiben

der Aziridinaddition an der Vinylgruppe zeigt, daß ihre Reaktionsfähigkeit geringer sein muß als in den Vinylchinonen.

Die Umsetzung von 2-Methoxy-5(oder 8)-vinyl-naphthochinon (15) mit Aziridin im Bombenrohr verlief ebenso wie bei 11 unter heftiger Polymerisation. 15 konnte jedoch in verdünnter benzolischer Lösung unter Normaldruck zur Reaktion gebracht werden. Dabei entstanden durch Substitution der Methoxygruppe 2-[Aziridinyl-(1)]-5(oder 8)-vinyl-naphthochinon (16) und durch Addition an die Vinylgruppe in geringer Ausbeute 2-[Aziridinyl-(1)]-5(oder 8)-[2-[aziridinyl-(1)]-äthyl]-naphthochinon (17), die beide säulenchromatographisch getrennt werden konnten. Die Reaktivität der Vinylgruppe ist hier offenbar größer als die der Vinylanthrachinone und -pyrazolochinone, die unter diesen Reaktionsbedingungen keine Additionsreaktion eingehen. Das NMR-Spektrum für das Aziridinochinon 17 zeigt für die beiden Aziridinringe unterschiedliche Aufspaltungen und chemische Verschiebungen, die zurückzuführen sind auf den Grad der mesomeren Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem Substituenten.

Durch starke nukleophile Agentien, wie z. B. J^- , ließ sich in 16 sehr leicht der Aziridinring öffnen unter Bildung von 5(oder 8)-[3-Jod-1-azapropyl]-8-vinyl-naphthochinon (18).

Etwas abweichendes Reaktionsverhalten zeigte 3-Vinyl-1.5.6-trimethyl-pyrazolobenzochinon (19) im Vergleich zu den Vinyl-naphthochinonen. Zunächst trat wiederum eine heftige Polymerisation mit Aziridin im Bombenrohr ein. Unter Normaldruck verlief die Umsetzung unter Substitution der schwach sauren CH_3 -Gruppe und anschließender Oxydation des Naphthohydrochinonderivates zum 1-Methyl-5(oder 6)-{[aziridinyl-(1)]-methyl}-6-(oder 5)-methyl-3-vinyl-pyrazolobenzochinon (21). Die Verbindung ist sehr instabil und zersetzt sich allmählich in verdünnter Lösung, wobei polymere Produkte und das Ausgangschinon 19 entstehen.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen sehr reaktionsträge verlaufenden Additionsreaktionen, zeichnen sich Vinylchinone,

deren Vinylgruppe direkt am Chinonkern substituiert ist, durch eine wesentlich größere Reaktionsfähigkeit aus. 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon (22) reagierte in verdünnter benzolischer Lösung bereits bei Raumtemperatur unter Addition von 2 Mol Aziridin in 92%iger Ausbeute zu 1.4-Dihydroxy-2-methyl-3-[1.2-di-aziridinyl-(1)]-äthyl-naphthalin (24). Als Reaktionsmechanismus wurde primär eine 1.6- und sekundär eine 1.4- Addition postuliert. Eine Oxydation zum Naphthochinonsystem war nicht möglich. Der Strukturbeweis erfolgte IR-, NMR- und MS-spektroskopisch und durch acidimetrische Titration der Aziridinringe .

Das bislang unbekannte 1.5- und 1.8-Divinylanthrachinon (2a/2b) wurde durch zweifache Cycloaddition von Hexatrien-(1.3.5) an Benzochinon-(1.4) erhalten.

Die Potentiale der Monomeren wurden reduktiv mit Ti^{3+} -Lösung in Eisessig/Wasser (1/1) bestimmt. Die Potentialwerte lagen für die mono- und bifunktionellen Aziridinoanthrachinone und -pyrazolochinone im Bereich 100-150mV und für die Aziridinonaphthochinone bei etwa 220mV.

Die Aziridinochinone wurden auf ihre kationische Polymerisierbarkeit und ihr Copolymerisationsverhalten untersucht. Die Polymerisation wurde in Dioxan bzw. Benzol mit DÄS als Katalysator bei 70°C durchgeführt. Das Polymerisationsverhalten wird erheblich beeinflusst von der Substitution am Aziridinring. Substituenten, die in mesomere Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Aziridin-Stickstoffatom treten können, führen zu einer Verminderung der Polymerisationsneigung. So ließen sich alkylsubstituierte Aziridinochinone in guten Ausbeuten polymerisieren, während direkt am Chinonkern substituierte Aziridin-derivate kaum oder garnicht polymerisierten. Die Polymeren wurden durch ihre Elementaranalyse und IR-Spektren analysiert. Letztere zeigten in etwas abgeschwächter Intensität die für Aziridinderivate typischen CH-Valenzschwingungen bei etwa 3070/cm, was mit einiger Wahrscheinlichkeit auf einen Aziridinring als Endgruppe der Polymerenkette hinweist.

Um zu begrenzt quellbaren Polymeren zu kommen, wurden die Azi-

ridinochinone 3c, 3d und 6 mit dem Vernetzer Bis-[2-(aziridinyl-(1))-äthyl]-benzol (30) und dem Comonomeren 2-(Aziridinyl-(1))-äthyl-benzol (31) copolymerisiert. Durch unterschiedlichen Gehalt an nicht chinoiden Comonomeren wurden Redoxpolymere mit abgestufter Redoxkapazität dargestellt. Da die Copolymerisate infolge ihrer tertiären Aminogruppen in wäßrig-saurem Medium eine ausreichende Quellbarkeit erwarten ließen, wurde auf eine nachträgliche Modifizierung- Einführung hydrophiler Gruppen- der Polymeren verzichtet. Zur Charakterisierung der Harze wurde neben IR-Spektren die quantitative IR-Analyse herangezogen. Durch Messung der Intensität der Carbonylbande der Monomeren unterschiedlicher Konzentration in einer KBr-KSCN-Grundmischung im Vergleich zur Rhodanidbande eines inneren Standards (KSCN) konstanter Konzentration, wurden verschiedene Eichkurven aufgenommen, mit deren Hilfe der Chinongehalt der Copolymerisate bei einer Meßgenauigkeit von 4% bestimmt wurde. Die Analysen der Harze konnten auf Grund der sehr ungenauen C-Werte nicht als Grundlage zur Berechnung der Zusammensetzung verwendet werden. Der quantitativ ermittelte Chinongehalt der Redoxpolymeren lag nur geringfügig unter dem aus dem Polymerisationsansatz errechneten Wert, was für eine gute Übereinstimmung der Copolymerisationsparameter der Comonomeren spricht. Diese Ergebnisse konnten nicht erzielt werden bei der Copolymerisation von 2-Methyl-3-aziridinyl-(1)-naphthochinon (28) mit den Comonomeren 30 und 31. Infolge der sehr unterschiedlichen Substitution der Aziridinderivate liegen die Copolymerisationsparameter so weit auseinander, daß im wesentlichen nur 30 und 31 copolymerisieren, während 28 nur zu einem geringen Prozentsatz einpolymerisiert wurde.

Die Redoxharze waren im gesamten pH-Bereich in der oxydierten und reduzierten Form stabil. Ihre chemische Beständigkeit gegenüber 0.1m Fe^{3+} -Lösung und Quellbarkeit in wäßriger Lösung waren gut. Die Reaktionsgeschwindigkeit lag niedriger als die der Poly-(2-vinylanthrachinon)-Harze, so daß die Redoxpolymeren bei etwas höherer Temperatur vermessen werden mußten. Die Redoxkapazitäten der Copolymerisate, bestimmt nach einer Oxydationsdauer von 50 Tagen bei 40 °C, lagen bei 80-90% des theoretisch errechneten Wertes. Der Kapazitätsabfall von 3% nach drei Redoxcyclen ließ auf eine gute chemische Stabilität schließen. Die po-

tentiometrische Titration der Harze erfolgte oxydimetrisch mit Ce^{4+} -Lösung bei 40 °C. Die Redoxpotentiale lagen durchschnittlich um 20-30 mV höher als die der Monomeren. Die Abweichungen lassen sich wahrscheinlich erklären durch Polymereneffekte und unterschiedliche pH-Werte in der Lösung und der Polymerphase. Zwischen der Redoxkapazität, der Carbonylbande und dem Redoxpotential der Monomeren und Copolymeren konnten Beziehungen aufgefunden werden. So zeigte sich zunächst, daß sich mit zunehmender Verdünnung der Chinonkomponente in der Polymerenkette die Carbonylfrequenzen im Vergleich zu den entsprechenden Aziridinochinonen nach niedrigeren Wellenzahlen verschieben. Andererseits konnte der von M.-L. Josien (78) aufgefundene Zusammenhang zwischen dem Redoxpotential des Chinons und der Lage der CO-Bande für monomere Systeme auch bei den Redoxharzen bestätigt werden.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer Weg zur Darstellung von Redoxharzen aufgezeigt, die in ihren Redoxeigenschaften den Poly(2-vinylnanthrachinon)-Harzen kaum nachstehen und die den Vorteil haben in wäßrig saurem Medium ohne Einführung von hydrophilen Gruppen bereits über eine ausreichende Quellbarkeit zu verfügen. Durch das Vorhandensein der kationisch leicht polymerisierbaren Aziridinogruppe in den Chinonen konnte die Schwierigkeit bei der Polymerisation von Vinylchinonen umgangen werden.

E. VERZEICHNIS DER LITERATURSTELLEN

- 1) G. Manecke
Angew. Makromolekulare Chem. 4/5, 26 (1968)
- 2) R. Griebbach, H. Lauth und E. Meier
Pat. Anm. vom 8.6.1944, Aktenzeichen F 7608-
IVb/85b, H. Lauth DBP 972626 (1944)
- 3) J. H. Updegraff und H. G. Cassidy
J. Amer. Chem. Soc. 71, 407 (1949)
- 4) G. Manecke
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 57, 189 (1953)
- 5) G. Manecke und Ch. Bahr
Naturwissenschaften 44, 260 (1957); Z. Elektrochem.
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 62, 311 (1958)
- 6) S. E. Hunt und A. S. Lindsey
J. Chem. Soc. (London) 1962, 4550
- 7) G. Izoret
C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 253, 274 (1961)
- 8) A. A. Berlin und N. G. Matveeva
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk
1959, 2260; C.A. 54, 10946 d
- 9) V. P. Parini, Z. S. Kazakova, M. N. Okorokova und A. A. Berlin
Vysokomolekul. Soedin. 4, 510 (1962); C.A. 57, 16852 b
- 10) N. N. Semenov
J. Polymer Sci. 55, 588 (1961)
- 11) A. Étienne, G. Izoret und F. Moritz
C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 249, 708 (1959)
- 12) G. Manecke und G. Bourwieg
Chem. Ber. 92, 2958 (1959); 95, 1413 (1962).

- 13) G. Manecke und G. Bourwieg
Makromolekulare Chem. 99, 175 (1966)
- 14) G. Manecke und W. Storck
Makromolekulare Chem. 75, 159 (1964)
- 15) G. Manecke und K. Creutzburg
Makromolekulare Chem. 93, 271 (1966)
- 16) G. Manecke und G. Ramlow
J. Polymer Sci. Part C22, 957 (1969)
G. Manecke und G. Ramlow
Chem. Ber. 101, 1987 (1968)
G. Manecke, G. Ramlow, W. Storck und W. Hübner
Chem. Ber. 100, 3413 (1967)
G. Ramlow
Dissertation, Freie Universität Berlin, 1968
- 17) M. Ezrin und H. G. Cassidy
Ann. N. Y. Acad. Sci. 57, 79 (1953)
- 18) K. A. Kun und H. G. Cassidy
J. Polymer Sci. 56, 83 (1962)
- 19) H. G. Cassidy und M. Ezrin
U.S.P. 2900353 (18.8. 1959)
- 20) B. Sansoni
"Elektronenaustauscher", Dissertation, München, 1956
- 21) K. Dorfner
"Untersuchungen über Redoxaustauscher", Dissertation,
Marburg, 1959
- 22) W. Kern und R. C. Schulz
Angew. Chem. 69, 153 (1957)
- 23) K. A. Kun
J. Polymer Sci. Part A 3, 1833 (1965)
- 24) A. Etienne und G. Izoret
Compt. rend. 252, 2111 (1961)

- 25) L.D. Taylor
J. Appl. Polymer Sci. 6, 13 (1962)
- 26) G. Izoret
C. R. hebdomadaire des Seances Acad. Sci. 254, 671 (1962)
- 27) G. Manecke und G. Kossmehl
Makromolekulare Chem. 80, 22 (1964)
- 28) S. Singer
Dissertation, Berlin, 1963
- 29) I. D. Robinson, M. Fernandez-Rofojo und H. G. Cassidy
J. Polymer Sci 39, 47 (1959)
- 30) S. Soloway und L. Schwartz
Science (Washington) 121, 730 (1955)
- 31) G. Manecke, G. Ramlow und W. Storck
Chem. Ber. 100, 836 (1967)
- 32) G. Manecke und W. Storck
Chem. Ber. 94, 3239 (1961)
G. Manecke und W. Storck
Chem. Ber. 94, 300 (1961)
- 33) G. Manecke, G. Bourwieg, K. Creutzburg und G. Ramlow
J. Polymer Sci. C 23, 347 (1968)
- 34) J. H. Heilberger, G. Manecke und R. Heyden
Liebigs Ann. Chem. 565, 22 (1949)
- 35) B. A. Dolgoplosk und D. Ch. Korotkina
J. allg. Chem. 27, 2546 (1957); C.A. 52, 7218 i
- 36) M. Ezrin, J. H. Updegraff und H. G. Cassidy
J. Amer. Chem. Soc. 75, 1610 (1953)
- 37) J. L. R. Williams, D. G. Borden und T. M. Laakso
J. org. Chem. 21, 1461 (1956)
- 38) T. L. Cottrell
"The Strength of Chemical Bonds", London (1954)

- 39) H. Bestian
Liebigs Ann. Chem. 566, 210 (1950)
- 40) Houben-Weyl
"Methoden der Organischen Chemie", 4. Auflage
Bd. XI/2, S. 223, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1958
- 41) Y. Ohshiro, T. Agawa und S. Komori
Technol. Reports Osaka Univ. 17, 541 (1967)
- 42) P. A. Gembitskii, N. M. Loim und D. S. Zhuk
Russ. Chem. Rev. 35, 105 (1966)
- 43) D. S. Zhuk, P. A. Gembitskii und V. A. Kargin
Russ. Chem. Rev. 34, 515 (1965)
- 44) R. K. Razdan
Chem. Commun. 1969, 770
- 45) S. Petersen, W. Gauß, E. Urbschat
Angew. Chem. 67, 217 (1955)
- 46) A. Marxner
Helv. chim. Acta 177, 1473 (1955)
- 47) D. W. Adamson, J. Kenner
J. Chem. Soc. (London) 1937, 1551
- 48) J. C. H. Hwa, P. L. de Benneville und H. J. Sims
J. Amer. Chem. Soc. 82, 2537 (1960)
- 49) L. W. Butz, E. W. Butz und A. M. Gaddis
J. org. Chem. 5, 171 (1940)
- 50) K. Alder und G. Stein
Liebigs Ann. Chem. 501, 247 (1933)
- 51) E. Graudenz
Dissertation, Freie Universität Berlin, 1971
- 52) G. Manecke und H.-J. Kretzschmar
Chem. Ber. 103, 3862 (1970)

- 53) H. Suhr
"Anwendungen der NMR in der Organischen Chemie",
Springer-Verlag, 1965, S. 199
- 54) R. R. Shagidullin und N. P. Grechkin
Khim. Geterots. Soedin. 3, 232 (1967)
- 55) E. Bergmann und F. Bergmann
J. org. Chem. 3, 125 (1939)
- 56) E. Ehrenthal
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1969
- 57) A. T. Bottini und J. D. Roberts
J. Amer. Chem. Soc. 80, 5203 (1958)
- 58) I. Baxter, D. W. Cameron und R. G. F. Giles
J. Chem Soc. (London) 1969, 1325
- 59) R. C. Schlitt
Anal. Chem. 35, 1063 (1963)
- 60) N. S. Nametkin, M. S. Sharafutdinov, V. N. Perchenko
A. Ya. Sideidu und G. V. Sorokin
Dokl. Akad. Nauk 189, 1264 (1969)
- 61) W. Kern und E. Brenneisen
J. prakt. Chem. 159, 193 (1941)
- 62) Houben-Weyl
"Methoden der Organischen Chemie", 4. Auflage
Bd. XIV/2, S. 568, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963
- 63) W. G. Barb
J. Chem. Soc. (London) 1955, 2564, 2577
- 64) T. Kagiya, T. Kondo und K. Fukui
Bull. Chem. Soc. Japan 41, 2473 (1968)
- 65) H. L. Spell
Anal. Chem. 41, 902 (1969)
- 66) G. Manecke und A. Grohmann
Makromolekulare Chem. 82, 146 (1965)

- 67) R. H. Wiley, J. I. Jin und Y. Kamath
J. Polymer Sci. Part A-1 6, 1065 (1968)
- 68) S. E. Wiberley, J. W. Sprague und J. E. Campbell
Anal. Chem. 29, 210 (1957)
- 69) I. Kössler
"Methoden der IR-Spektroskopie in der chemischen
Analyse", 2. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft,
Leipzig, 1966
- 70) J. J. Heigl, M. F. Bell und J. U. White
Ind. Engng. Chem. , Anal. Ed. 19, 293 (1947)
- 71) G. Manecke und H. Heller
Makromolekulare Chem. 55, 51 (1962)
- 72) K. A. Kun und R. Kunin
J. Polymer Sci. Part A-1 4, 859 (1966)
- 73) G. Kortüm
Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Auflage, Verlag Chemie,
Weinheim/Bergstr., 1957
- 74) Landolt-Börnstein
"Zahlenwerte und Funktionen", 6. Auflage, Bd. II/7,
S. 785, Springer-Verlag, 1960
- 75) A. S. Lindsey, M. E. Peover und N. G. Savill
J. Chem. Soc. (London) 1962, 4558
- 76) H. J. Förster und G. Manecke
Makromolekulare Chem. 129, 165 (1969)
- 77) G. Manecke und H. J. Panoch
Makromolekulare Chem. 96, 1 (1966)
- 78) M.-L. Josien, N. Fuson, J.-M. Lebas und Th. M. Gregory
J. chem. Physics 21, 331 (1953)
- 79) W. Flaig, H. Beutelspacher, H. Riemer und E. Kälke
Liebigs Ann. Chem. 719, 96 (1968)

80) B. Eistert

Angew. Chem. 55, 120 (1942)

81) Ch. D. Hurd und S. C. Lui

J. Amer. chem. Soc. 57, 2656 (1935)

82) P. J. Elvin et al.

Anal. Chem. 28, 1157 (1956)

L e b e n s l a u f

Am 18. Oktober 1940 wurde ich, Hans-Jürgen Kretzschmar, als Sohn des Dipl.-Ing. Johannes Kretzschmar und seiner Ehefrau Irmgard, geb. Lehmann, in Berlin geboren.

Nach Besuch der Grundschule in Ostaschkow (Rußland) von 1947-1952 und in Berlin-Treptow bis 1954 wurde ich in die Oberschule Berlin-Baumschulenweg aufgenommen. Nach der Flucht in die Bundesrepublik setzte ich den Schulbesuch am Jakob-Grimm-Gymnasium in Rotenburg/Fulda fort und schloß ihn 1959 mit dem Abitur ab.

Im SS 1959 wurde ich an der Technischen Hochschule Stuttgart mit dem Hauptfach Chemie immatrikuliert und bestand im September 1962 das Vordiplom. Im Februar 1966 bestand ich die Diplomhauptprüfung und begann anschließend unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Eredereck meine Diplomarbeit über Umsetzungen von Amidacetalen mit Sulfonylaziden, die ich im März 1967 beendete.

Im SS 1967 nahm ich am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin die Arbeit an der vorliegenden Dissertation auf.

